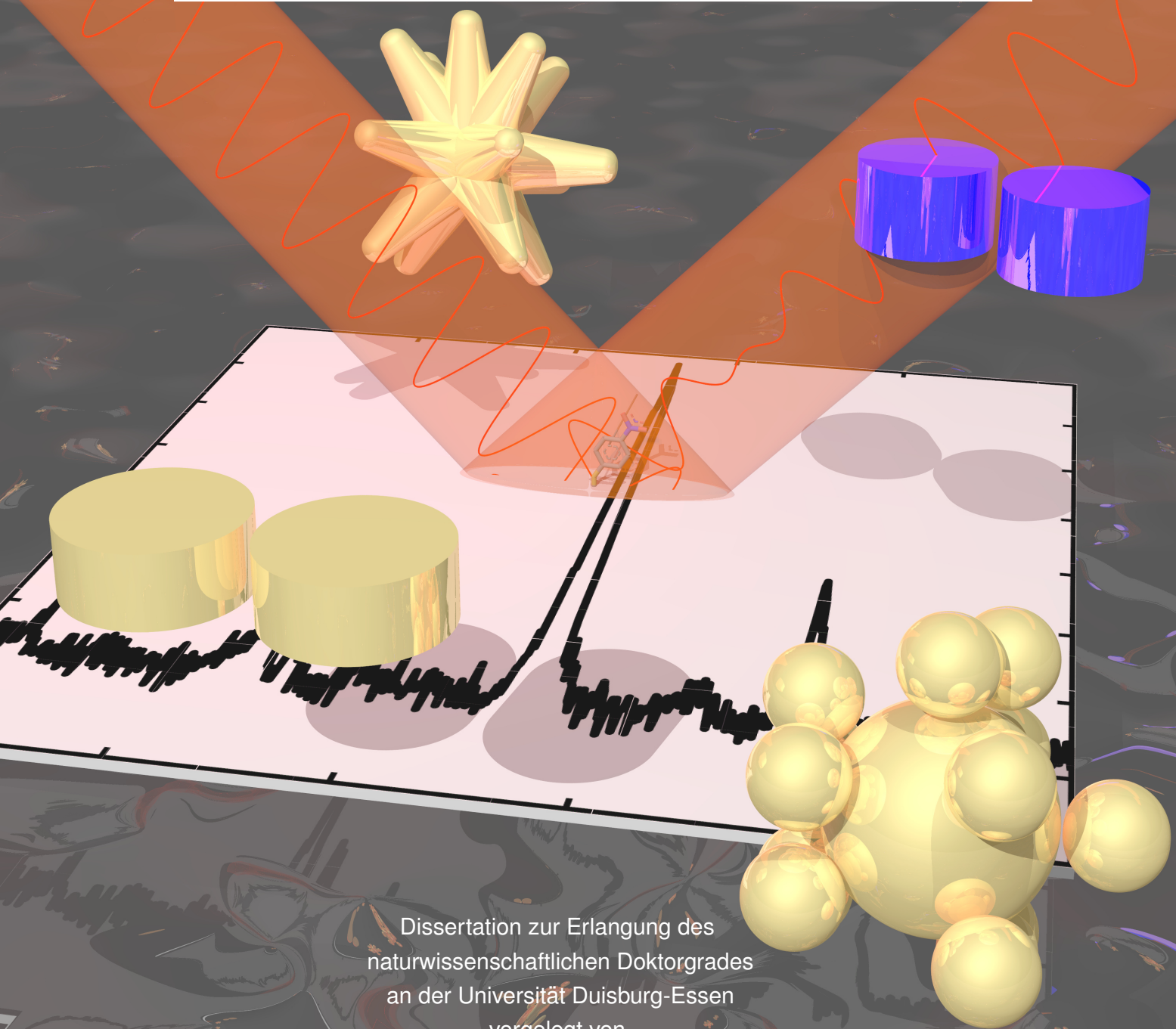


Ultrasensitive oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie mit maßgeschneiderten Nanoantennen und Nanopartikeln



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der Universität Duisburg-Essen
vorgelegt von
Matthias König
Essen, Dezember 2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2013 bis Dezember 2017 unter der Leitung von Prof. Dr. Sebastian Schlücker, Lehrstuhl Physikalische Chemie I, Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen, angefertigt.

Tag der Disputation: 11.04.2018

Gutachter:	Prof. Dr. Sebastian Schlücker
	Prof. Dr. Eckart Hasselbrink
	Prof. Dr. Stefan Alexander Maier
Vorsitzender:	Prof. Dr. Thomas Schrader

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Ultrasensitive oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie mit maßgeschneiderten Nanoantennen und Nanopartikeln“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Die Arbeit wurde in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht.

Essen, im Dezember 2017

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'M' followed by a series of loops and a long horizontal stroke.

Matthias König

*„Mir ist es eingefallen,
während ich Fahrrad fuhr.“*

Albert Einstein

Kurzzusammenfassung

Für die schwingungsspektroskopische Charakterisierung von Molekülen mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie wurden maßgeschneiderte nanoskopische Strukturen zur Verstärkung des Raman-Signals eingesetzt – Nanopartikel und Nanoantennen. Die Synthese und Nanofabrikation von maßgeschneiderten Nanopartikeln und Nanoantennen sowie die mikroskopische und spektroskopische Untersuchung der optischen Eigenschaften der Nanostrukturen in unterschiedlichen Anwendungsbereichen ist Gegenstand dieser Arbeit.

Im ersten Teil der Arbeit werden zwei verschiedene Nanopartikelsysteme betrachtet. Durch die kontrollierte Synthese von sternenförmigen Nanopartikeln (Goldnanosternen) wurde die Anzahl und Form der Zacken gezielt variiert. Die katalytische Aktivität der Goldnanosternen verschiedener Morphologie ist anhand einer chemisch getriebenen Modellreaktion mittels zeitaufgelöster Raman-Spektroskopie analysiert worden. Aus den Ergebnissen konnte ein möglicher Reaktionsmechanismus für den nötigen Elektronentransfer entwickelt werden.

Des Weiteren wurde eine schnelle und reproduzierbare Syntheseroute von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln mit durchstimmbaren plasmonsichen Eigenschaften elaboriert. Die Raman-spektroskopischen Charakterisierung der molekular-funktionalisierten Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln zeigte die effiziente Verstärkung des inelastisch gestreuten Lichtes dieser Partikel. Damit besitzen die Partikel ein großes Potential für die spätere Anwendungen im Bereich der Nanodiagnostik.

Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften von metallischen und dielektrischen Nanoantennen gezeigt. Im besonderen handelt es sich um Goldnanoantennen-Dimere und Siliziumnanoantennen-Dimere. Für die Nanofabrikation von metallischen Goldnanoantennen-Dimeren mittels Elektronenstrahlolithographie sind zwei Verfahren für die Herstellung von Nanoantennen mit einem Abstand von wenigen Nanometern entwickelt worden. Die polarisationsaufgelösten Streuspektren einzelner Nanoantennen ließen Rückschlüsse auf die nanoskopische Struktur der Antennen zu.

Daneben ermöglichte eine homogene molekulare Funktionalisierung der Probe die Berechnung der Verstärkungsfaktor von einzelnen dielektrischen Siliziumnanoantennen-Dimeren für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung und Fluoreszenz an demselben molekularen System. Weitergehend wurden aus einem theoretischen Vergleich mit Goldnanoantennen-Dimeren sowie aus der Bestimmung der spektroskopischen Temperatur der Antennen die Vor- und Nachteile der Siliziumnanoantennen-Dimere diskutiert.

Summary

The vibrational spectroscopic characterization of molecules by surface-enhanced Raman-scattering requires nanoscopic structures to enhance the Raman-signal, like nanoparticles or nanoantennas. The synthesis and nanofabrication of tailor-made nanoparticles and nanoantennas for different applications is presented. All presented nanostructures were microscopically and spectroscopically analysed on ensemble and on single particle level.

In the first part the examination of two different kinds of nanoparticles, a star-like and an assembly of smaller and a bigger nanoparticle, is shown. The catalytic activity of gold nanostars using a chemical driven model reaction recorded by time-resolved Raman-spectroscopy was determined. The reaction speed depends on the sharpness and the number of their tips. Based on the obtained results, a reaction mechanism for the required electron transfer has been proposed.

Furthermore a fast, scalable and reproducible synthesis of gold/gold-core/satellite particles with tunable plasmonic properties was elaborated. The detailed Raman-spectroscopic characterization of the molecularly functionalized gold/gold-core/satellite particles showed an efficient enhancement of the inelastic scattered light. Therefore these particles possess a large potential for applications in nanodiagnostics.

In the second part of this work the optical properties of metallic and dielectric nanoantennas are presented. For the nanofabrication of gold nanoantenna dimers with a gap of a few nanometer two processes using electron beam lithography were developed. Polarisation-resolved scattering spectra of these nanoantennas enabled to draw conclusions about the nanoscopic structure.

Besides it was possible, to determine the enhancement factors for SEF and SERS on single homogeneous molecularly functionalized silicon nanoantenna dimers. Using a theoretical approach, the experimental and theoretical data was compared, including experimentally derived spectroscopic temperatures on single silicon nanoantenna dimers. This enables to contrast and discuss the advantages and disadvantages of dielectric nanoantennas to theoretical modelled gold nanoantennas.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Raman-Effekt	3
2.2	Streuung von Licht an Nanoobjekten	6
2.3	Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie	10
3	Material und Methoden	12
3.1	Chemikalien	12
3.2	Synthese und Nanofabrikation von maßgeschneiderten Nanostrukturen	12
3.2.1	Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel (AuNP)	12
3.2.2	CTAB-stabilisierte Goldnanopartikel (ssAuNP)	13
3.2.3	Goldnanosterne (AuNS)	14
3.2.4	Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikel (AuKSP)	14
3.2.4.1	Verkapselung von AuKSP mit amorpher Silikahülle	15
3.2.4.2	Molekulare Funktionalisierung von AuKSP	15
3.2.4.3	Ligandenaustausch für die Synthese von ssAuKSP	16
3.2.4.4	Synthese von ssAuKSP mit variablen Abständen	17
3.2.5	Goldnanoantennen-Dimere (AuNA)	18
3.2.6	Gestapelte Goldnanoantennen-Dimere	19
3.2.7	Siliziumnanoantennen-Dimere (SiNA)	21
3.2.8	Molekulare Funktionalisierung von Siliziumnanoantennen-Dimeren	21
3.3	UV/Vis-Extinktionsspektroskopie	22
3.4	Transmissionselektronenmikroskopie	22
3.5	Rasterelektronenmikroskopie	23
3.6	Fluoreszenzmikroskopie	23
3.7	Korrelative Einzelpartikel-Streuspektroskopie	23
3.7.1	Raman-Spektroskopie	24
3.7.2	Elastische Streuspektroskopie	25
4	Verfolgung einer Hydrid-reduzierten Reaktion auf Goldnanosternen mittels SERS	27
4.1	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	27
4.2	Charakterisierung von Goldnanosternen	28
4.3	Zeitaufgelöste Raman-spektroskopische Verfolgung	31
4.4	Analyse des Reaktionsmechanismus	35
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	37

5	Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln	38
5.1	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	38
5.2	Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP)	39
5.3	SERS an molekular funktionalisierten AuKSP	49
5.4	Synthese von super-sphärischen AuKSP (ssAuKSP)	54
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	60
6	SERS an molekular funktionalisierten Goldnanoantennen-Dimeren	62
6.1	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	62
6.2	Herstellung von Goldnanoantennen auf leitenden Substraten	63
6.3	Herstellung von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA)	65
6.3.1	Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie an AuNA . . .	67
6.3.2	Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie an AuNA	71
6.4	Herstellung von gestapelten Goldnanoantennen-Dimeren	72
6.5	Zusammenfassung und Ausblick	77
7	SERS und SEF an molekular funktionalisierten Siliziumnanoantennen-Dimeren	79
7.1	Kenntnisstand und Aufgabenstellung	79
7.2	Eigenschaften von Siliziumnanoantennen-Dimeren (SiNA)	80
7.3	Molekulare Funktionalisierung von SiNA	84
7.4	Oberflächenverstärkte Spektroskopie an SiNA	87
7.5	Zusammenfassung und Ausblick	94
8	Zusammenfassung	96
9	Literaturverzeichnis	99
A	Appendix	108

Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\alpha}$	Polarisierbarkeit
A	Fläche
A	stöchiometrischer Faktor
A'	stöchiometrischer Faktor
Abb.	Abbildung
AgNP	Silbernanopartikel
APTMS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan
ATP	4-Aminothiophenol
AuKSP	Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikel
AuAgKSP	Gold/Silber-Kern/Satellitenpartikel
AuNA	Goldnanoantennen-Dimer
AuNP	Goldnanopartikel
AuNS	Goldnanosterne
Ar	Argon
B	magnetische Flussdichte
B3LYP	Becke, <i>three-parameter</i> , Lee-Yang-Parr Funktional
BMBA	2-Bromo-4-mercaptobenzoessäure
BSA	<i>bovine serum albumin</i>
Carotenal	trans- β -Apo-8'-Carotenal
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CH ₃ CN	Acetonitril
Citrat	<i>tri</i> -Natriumcitrat
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CTAC	Cetyltrimethylammoniumchlorid
CMOS	<i>Complementary metal-oxide-semiconductor</i>
cm	Zentimeter
d	Durchmesser
DA	Diodenarray-Detektor
DF	Dunkelfeld
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
ϵ	Dielektrizitätskonstante
\vec{E}	elektrische Feldstärke
E	Energie

E	Extinktion
EBL	Elektronenstrahlolithographie (<i>electron beam lithography</i>)
EM	elektromagnetisch
EMCCD	<i>electron multiplying charge-coupled device</i>
EtOH	Ethanol
FDTD	<i>finite-difference time-domain</i>
FEM	Finite-Elemente-Methode
g	Erdbeschleunigung
G	Abstand (<i>gap</i>)
h	Stunde
<i>i</i>	Imaginäre Einheit
I	Intensität
I	Irisblende
I	Stromstärke
I_s	Strahlstromstärke
\vec{k}	Wellenvektor
k_b	Boltzmann-Konstante
Kap.	Kapitel
KI	Kaliumiodid
λ	Wellenlänge
LSPR	lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (<i>localized surface plasmon resonance</i>)
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
μL	Mikroliter
mM	Millimolar
μM	Mikromolar
μW	Mikrowatt
M	Molar
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
min	Minuten
mL	Milliliter
M Ω	Megaohm
MMC	7-Mercapto-4-methylcoumarin
MMTA	Mercapto-4-methyl-5-thiozolacetylsäure
MPS	3-Mercaptopropionsäure
MUS	11-Mercaptoundecansäure
MUTAB	(11-Mercaptoundecyl)- <i>N,N,N</i> -trimethylammoniumbromid
N	Anzahl
NA	Numerische Apertur
NaBr	Natriumbromid
ND	Neutraldichtefilter

NF	Kerbfilter
nm	Nanometer
nM	Nanomolar
NP	Nanopartikel
NS	Nanostruktur
NTP	4-Nitrothiophenol
OD	Optische Dichte
ω	Kreisfrequenz
Ω	Stokes-Verschiebung
Ψ	Wellenfunktion
π	Kreiszahl
p	Druck
P	Leistung
pM	Pikomolar
PMMA/MA	Polymethylmethacrylat/Methacrylat
Polyen 7DB	Ethyl(2E,4E,6E,8E,10E,12E,14E)-15-(4-(tert-butylthio)phenyl)pentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenoat
Polyen 2DB	Ethyl(2E,4E)-5-(4-(tert-butylthio)phenyl)penta-2,4-dienoat
PSS	Polystyrolsulfonat
PVP	Polyvinylpyrrolidon
q	Normalkoordinate
ρ	Dosis
r	Radius
Re	Realteil
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Sekunden
s.	siehe
SAM	selbst-assemblierte Monolage (<i>self-assembled monolayer</i>)
SERS	oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (<i>surface-enhanced Raman spectroscopy</i>)
SEF	oberflächenverstärkte Fluoreszenz (<i>surface-enhanced fluorescence</i>)
SF ₆	Schwefelhexafluorid
σ	Querschnitt
SiNA	Siliziumnanoantennen-Dimer
SiO ₂	Siliziumdioxid
ssAuNP	super-sphärische Goldnanopartikel
t	Zeit
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFMBA	2,3,5,6-Tetrafluoro-4-mercaptobenzoessäure

TL	Tubuslinse
TN	Thio-2-naphthol
U	Umdrehungen
U_B	Beschleunigungsspannung
UV/Vis	Ultraviolett-sichtbar
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
V	Verstärkungsfaktor (<i>enhancement factor</i>)
V	Verhältnis
vgl.	vergleiche
vol-%	Volumenprozent
W	Watt
w.E.	willkürliche Einheiten
XRD	Pulver-Röntgenbeugung (<i>X-ray powder diffraction</i>)
ζ	Zeta-Potential
°C	Grad Celsius

1 Einleitung

Der Begriff der Nanotechnologie wurde als Erstes von dem japanischen Wissenschaftler N. Taniguchi im Jahr 1974 als Definition eingeführt und hat bis heute Bestand.^[1] Dennoch gilt die Rede des Physiker R. P. Feynman mit dem Titel „*There is plenty of room at the bottom*“ als Geburtsstunde der Nanotechnologie.^[2] In dieser Rede beschrieb Feynman seine Vorstellung zur Manipulierbarkeit der Materie auf der atomaren Skala. Heute steht die Nanotechnologie als relativ unscharf definierter Sammelbegriff für Strukturen von atomarer Größe bis hin zu einer Dimension von ~ 100 nm.^[3]

Das große Interesse an Nanostrukturen erklärt sich aus den andersartigen Eigenschaften der nanoskopischen Strukturen im Vergleich zum Bulkmaterial. Diese Eigenschaften können oftmals nicht über einfache Skalierungsüberlegungen abgeleitet werden. Ein Beispiel dafür sind metallische Nanopartikel, deren Valenzelektronen bei Bestrahlung einer bestimmten Wellenlänge zu resonanten Oszillationen gegenüber den Atomkernen angeregt werden können – der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR, *localized surface plasmon resonance*). So erscheint ein Kolloid aus sphärischen Goldnanopartikeln mit einem Durchmesser von $d = 10\text{--}70$ nm aufgrund der angeregten LSPR rötlich.^[4] Schon in der Antike wurden unwissentlich Silber- und Goldnanopartikel mit ihren besonderen Eigenschaften zum Einfärben des berühmten Lykurgus-Kelch verwendet.^[5]

Die Herstellung von nanoskopischen Strukturen ist seit der Definition der Nanotechnologie ein stetig wachsendes Forschungsgebiet. Die Nanofabrikation kann in zwei große Bereiche – den *bottom-up*- und den *top-down*-Verfahren – unterteilt werden.^[3] Die kolloidale Synthese von Nanopartikeln durch die Zusammenlagerung einzelner Monomereinheiten (wie Atomen oder Molekülen) stellt den größten Bereich der *bottom-up*-Techniken dar.^[6] Auch die Selbst-Assemblierung von Molekülen auf Oberflächen zählt dazu. Dahingegen ist die Elektronenstrahlolithographie (EBL, *electron beam lithography*) das weit verbreitetste *top-down*-Verfahren zur Nanostrukturierung.^[7] Die *top-down*-Verfahren basieren auf dem gezielten Abtragen (wie Ätzen oder Lösen) des Materials zur Erzeugung nanoskopischer Strukturen. Auch die Herstellung von kolloidalen Systemen ist mittels Laserablation als *top-down*-Verfahren möglich.^[8]

Mit Hilfe beider Verfahren können sogenannte Nanoantennen¹ hergestellt werden, die in verschiedenen oberflächenverstärkten Techniken wie beispielsweise der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*) oder der oberflächenverstärkten Fluoreszenz (SEF, *surface-enhanced fluorescence*) zum Einsatz kommen. Die Nanoantenne dient als Verstärker des zu detektierenden Signals ohne dieses zu modellieren. Für die SERS- und SEF-Anwendungen werden vorwiegend metallische

¹Der Begriff der Nanoantenne beschreibt sowohl kolloidale Systeme als auch Nanostrukturen auf einem Substrat, wobei der Begriff für die Beschreibung von Nanostrukturen auf einem Substrat gebräuchlicher ist.

Nanoantennen aufgrund ihrer plasmonischen Eigenschaften bevorzugt.^[9] Durch die Synthese von maßgeschneiderten Nanoantennen findet SERS in der Analytik und Medizin vielseitige Anwendungen.^[10] Ein Beispiel ist die Ortung von bösartigem Tumorgewebe in der Krebsdiagnostik.^[11] Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität eignet sich SERS ebenfalls für die Reaktionsverfolgung katalytischer Reaktionen.^[12–14]

Die Form, die Gestalt und das Material der Nanoantennen sind bei den Anwendungen ebenso vielfältig wie die Anwendungen selbst. In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und Nanofabrikation von unterschiedlichen maßgeschneiderten Nanoantennen vorgestellt.

Die kontrollierte Synthese von Goldnanosternen (AuNS) mit unterschiedlich vielen und runden Zacken ermöglicht die Untersuchung der Abhängigkeit der AuNS-Morphologie von der katalytischen Aktivität (Kap. 4). Dazu wird eine chemisch getriebene Modellreaktion katalysiert durch AuNS mittels SERS zeitaufgelöst verfolgt. Neben der genauen Analyse der Morphologie der AuNS wird ebenfalls ein möglicher Reaktionsmechanismus des nötigen Elektronentransfers postuliert.

Kapitel 5 diskutiert eine neue, schnelle und reproduzierbare Syntheseroute der elektrostatischen Assemblierung von Goldnanopartikeln zu Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP). Die Einflüsse der Satellitengröße, -anzahl und -form auf die optischen Eigenschaften der AuKSP werden analysiert und mit den Ergebnissen aus FEM-Berechnungen verglichen. Daneben wird die SERS-Verstärkung der Raman-aktiven AuKSP mit unterschiedlichen Satellitenpartikeln und bei zwei verschiedenen Wellenlängen qualitativ charakterisiert. Zum Schluss werden zwei Möglichkeiten für die Synthese von super-sphärischen AuKSP präsentiert, die in dem einen Fall ebenfalls eine kontrollierte Variation des Abstandes zwischen Kern- und Satellitenpartikel ermöglichen.

Das folgende Kapitel 6 beschreibt die Nanofabrikation von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA) mit einem Abstand $G > 10 \text{ nm}$ mittels EBL. Durch die Implementierung eines Zwei-Schritte-EBL-Prozesses konnte das laterale Auflösungsvermögens des Lackes unterboten werden, welches die Abstände auf $G \approx 20 \text{ nm}$ beschränkt. Die Homogenität und Reproduzierbarkeit der AuNA wird elektronenmikroskopisch nachgewiesen. Anhand von polarisationsaufgelösten Einzelantennen-Streu- und Raman-Spektren wird der Einfluss der nanoskopischen Struktur in den Lücken der AuNA näher untersucht. Zudem wird eine Fabrikationsroute für gestapelte AuNA vorgestellt, deren vertikale Stapelung über eine molekulare Schicht erfolgt. Über die Raman-spektroskopische Charakterisierung einzelner gestapelter AuNA wird das Potential dieser neuartigen Nanostrukturen verdeutlicht.

Das letzte Kapitel (Kap. 7) vergleicht die experimentell bestimmten SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren der Siliziumnanoantennen-Dimeren (SiNA) mit den theoretisch berechneten Werten. Die homogene molekulare Funktionalisierung ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Verstärkungsfaktoren von einzelnen SiNA. Die optischen und vibronische Eigenschaften der SiNA und des verwendeten Carotin-Derivates werden dazu zunächst einzeln und anschließend im Verbund charakterisiert. Zum Schluss erfolgt ein Vergleich der theoretischen Verstärkungsfaktoren der dielektrischen SiNA mit dem metallischen Gegenstück (AuNA), um die Vor- und Nachteile der dielektrischen gegenüber den metallischen Nanoantennen zu diskutieren.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Raman-Effekt

Im Aufkommen der Quantenmechanik Anfang des 20. Jahrhunderts war die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit geladenen Teilchen ein stark untersuchtes Forschungsgebiet. Nach der erstmaligen Beobachtung von der Streuung eines γ -Photonen an einem Elektron – der Compton-Streuung – im Jahr 1923^[15], sagte A. Smekal einen analogen Effekt für die Wechselwirkung von Licht und Molekülen voraus.^[16] Bereits fünf Jahre später wurde der Effekt von C. V. Raman und K. S. Krishnan an Flüssigkeiten sowie im selben Jahr von G. Landsberg und L. Mandelstam an Festkörpern nachgewiesen.^[17, 18] 1930 erhielt C. V. Raman den Nobelpreis für die Entdeckung und seither wird diese Art der inelastischen Streuung von Licht an Materie als Raman-Effekt oder Raman-Streuung bezeichnet.

Im klassischen Bild der Physik induziert das elektrische Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle ein Dipolmoment in der Materie. Das Dipolmoment resultiert aus der periodischen Schwingung der Elektronen gegenüber den Atomkernen mit der selben Frequenz, welches zur Ausstrahlung einer elektromagnetischen Welle der selben Frequenz führt. Eine Modulation der Schwingung kann durch Überlagerung mit den Eigenschwingungen der Materie erfolgen, wodurch das Streulicht eine Änderung in der Frequenz erfährt. Diese Modulation des Lichtes wird als Raman-Effekt bezeichnet.

Das elektrische Feld (\vec{E}) des anregenden Lichtes kann mit

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Mit ω_0 der Kreisfrequenz des anregenden Lichtes. Das induzierte Dipolmoment ($\vec{\mu}_{\text{ind.}}$) im elektrisch polarisierbaren System ist gegeben durch:

$$\vec{\mu}_{\text{ind.}} = \bar{\alpha} \vec{E}. \quad (2.2)$$

Wobei $\bar{\alpha}$ die Polarisierbarkeit des Systems in Form eines zweistufigen Tensors beschreibt. Für den Fall, dass das angeregte System eine isotrope Polarisierbarkeit aufweist, wird $\bar{\alpha}$ eindimensional. Aus Gl. 2.1 und 2.2 folgt damit:

$$\mu_{\text{ind.}} = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t). \quad (2.3)$$

Das System schwingt demnach mit derselben Frequenz wie die anregende elektromagnetische Welle und beschreibt den Fall der Rayleigh-Streuung. Aus der Beziehung, dass die Intensität proportional zum Betragsquadrat der zweiten zeitlichen Ableitung des Dipolmomentes ist ($I \propto |\ddot{\mu}_{\text{ind.}}|^2$), folgt, dass die Intensität proportional zur vierten Potenz der Frequenz ist ($I \propto \omega_0^4$).

Die mechanischen Eigenschwingungen des Systems verändern die Form der Elektronenwolke und somit auch die Polarisierbarkeit des Systems, welches eine Modulation der induzierten Dipolmomentes (Gl. 2.3) zur Folge hat. Diese Eigenschwingung wird in Normalkoordinaten (q) beschrieben durch:

$$q = q_0 \cos(\omega_R t). \quad (2.4)$$

Da die Änderungen der Polarisierbarkeit durch die Eigenschwingungen sehr klein sind, kann diese in Form einer Taylorreihe um die Gleichgewichtslage (q_0) genähert werden und wird nach der ersten Ordnung abgebrochen.

$$\alpha(q) = \alpha + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \text{höhere Ordnungen} \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen der ersten beiden Terme in Gl. 2.3 unter Verwendung von Gl. 2.4 und anschließendem Vereinfachen wird folgender Ausdruck erhalten:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ind.}} = & \alpha E_0 \cos(\omega_0 t) && \text{Rayleigh-Streuung} \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_0 q_0 \cos((\omega_0 - \omega_R) t) && \text{Stokes-Raman-Streuung} \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_0 q_0 \cos((\omega_0 + \omega_R) t). && \text{Anti-Stokes-Raman-Streuung} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Der erste Term beschreibt wie bereits erwähnt die Rayleigh-Streuung, bei der sich die Streufrequenz nicht ändert. Der zweite Term spiegelt die Stokes-Raman-Streuung wider, bei der sich die Streufrequenz verringert ($\omega_0 - \omega_R$). Bei der Anti-Stokes-Raman-Streuung erhöht sich die Streufrequenz hingegen ($\omega_0 + \omega_R$), welche durch den dritten Term repräsentiert ist. Aus der Gl. 2.6 geht ebenfalls hervor, dass die notwendige Voraussetzung für die Raman-Streuung eine Änderung der Polarisierbarkeit bezüglich der Normalkoordinate beim Durchgang durch die Gleichgewichtslage ist $\left(\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \right)$.^[19]

Zur Veranschaulichung sind die Streuprozesse ebenfalls im Energiediagramm dargestellt (s. Abb. 2.1). Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, handelt es sich bei beiden Prozessen um einen Zwei-Photonen-Streuprozess. Das einfallende Photon regt das System hierbei in einen sogenannten virtuellen Zustand an, welcher keinen erlaubten Eigenzustand des Systems darstellt. Dieser zerfällt instantan unter Aussendung eines Photons und relaxiert entweder zurück in den gleichen vibronischen Zustand (Rayleigh-Streuung) oder in den energetisch nächst höher oder tiefer gelegenen vibronischen Zustand (Stokes- oder Anti-Stokes-Raman-Streuung). Im Falle der Anti-Stokes-Raman-Streuung ist es daher notwendig, dass sich das System in einem vibronisch angeregtem Zustand befindet. Die elastische (Rayleigh) und inelastische Streuung (Raman) erfolgt dabei in alle Raumrichtungen.^[20]

Bei Raumtemperatur sind meistens nur wenige vibronisch angeregte Zustände im System besetzt, weswegen die Anti-Stokes-Raman-Streuung geringe Intensitäten aufweist. Über die Boltzmann-Verteilung lässt sich das Intensitätsverhältnis aus Stokes- und

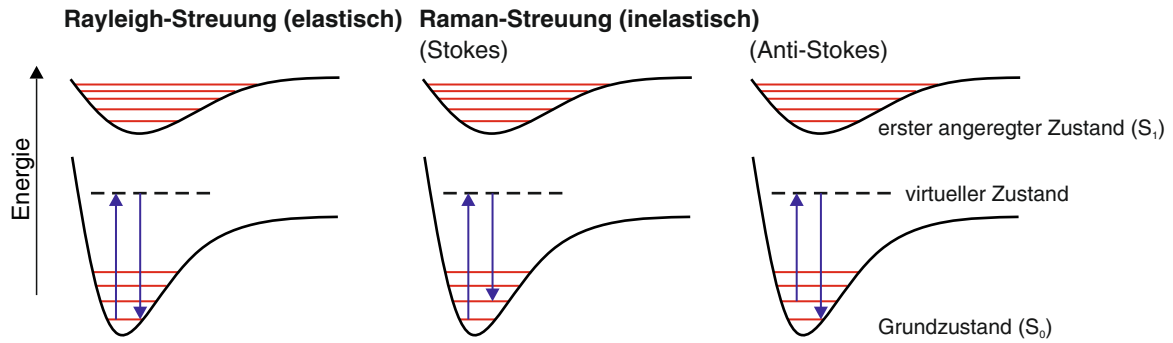


Abb. 2.1: Jablonski-Schema der Rayleigh- (links), Stokes-Raman- (Mitte) und Anti-Stokes-Raman-Streuung (rechts) mit der Anregung aus dem elektronischen Grundzustand S_0 . Die Anregung erfolgt in diesem Fall aus dem vibronischen Grundzustand in den virtuellen Zustand im Fall der Rayleigh- und Stokes-Raman-Streuung und aus dem ersten angeregten vibronischen Zustand für die Anti-Stokes-Raman-Streuung. Das System relaxiert instantan zurück unter Aussendung eines Photons in einen vibronischen Eigenzustand des Systems. Die Kreisfrequenz des Photons ist gegeben durch ω_0 , $(\omega_0 - \omega_R)$ und $(\omega_0 + \omega_R)$ für die Rayleigh-, Stokes-Raman- und Anti-Stokes-Raman-Streuung. ^[21]

Anti-Stokes-Raman-Streuung mit folgender Gleichung bestimmen:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = A \left(\frac{\omega_0 + \omega_R}{\omega_0 - \omega_R} \right)^4 e^{-\frac{\hbar \omega_R}{k_b T}}, \quad (2.7)$$

mit \hbar dem reduzierten Plankschen Wirkungsquantum, k_b der Boltzmann-Konstante und T der spektroskopischen Temperatur. Wobei in vielen Fällen $A' = A \left(\frac{\omega_0 + \omega_R}{\omega_0 - \omega_R} \right)^4$ substituiert wird und als stöchiometrischer Faktor vorliegt, der von der Absorptionkonstante, dem Streuquerschnitt und dem Rayleigh-Faktor bei der Stokes- und Anti-Stokes-Kreisfrequenz abhängt. Der Faktor wurde für Siliziumnanodrähte experimentell zu $A' \approx 0.8$ bestimmt. ^[22] Mit Hilfe der Gl. 2.7 kann so die spektroskopische Temperatur über Bestimmen des Intensitätsverhältnisses (I_{AS}/I_S) einer Raman-Bande ermittelt werden. ^[21]

Daneben kann die spektroskopische Temperatur ebenfalls über die Verschiebung der Raman-Bandenposition und -breite ermittelt werden. In Silizium beispielsweise zeigen die Gitterschwingungen anharmonische Effekte, sodass die Bandenposition und -breite der Phononen temperaturabhängig sind. Das anharmonische Verhalten der optischen Phononen kann als Zerfall in zwei oder mehrere Phononen verstanden werden. ^[23] Unter Annahme dieses anharmonischen Verhaltens beschreibt die folgende Gleichung die temperaturabhängige Stokes-Verschiebung ($\Omega(T)$) für kristallines Silizium:

$$\Omega(T) = \Omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 2)^2} \right) \quad (2.8)$$

mit $\Omega_0 = 528 \text{ cm}^{-1}$, $x = \hbar \Omega_0 / 2 k_b T$, $y = \hbar \Omega_0 / 3 k_b T$, $A = -2.96 \text{ cm}^{-1}$ und $B = -1.74 \text{ cm}^{-1}$. ^[23] Die Gl. 2.8 wurde von Milichko *et al.* durch den folgenden Ausdruck genähert:

$$T_{app.} = 140 \cdot (525 - \Omega)^{0.65} \quad (2.9)$$

mit der genäherten Temperatur ($T_{app.}$) in Kelvin. ^[24] Anhand dieses Beispiels für kristallines

Silizium wurde gezeigt, dass neben dem Intensitätsverhältnis der Anti-Stokes- zu Stokes-Raman-Streuung auch die relative Raman-Bandenposition zur Ermittlung der spektroskopischen Temperatur herangezogen werden kann. Diese zuletzt genannte Methode ist besonders für Nanostrukturen mit intrinsischen Raman-Moden wie dem Silizium sehr interessant, da auf diese Weise Informationen über die lokale Temperatur der Systems während der Raman-spektroskopischen Charakterisierung erhalten werden können.^[25] Die speziellen Filter zur Messung der Anti-Stokes-Raman-Intensität und/oder eine Verschiebung des spektralen Messbereiches sind ebenfalls nicht notwendig.

2.2 Streuung von Licht an Nanoobjekten

Lange wurde geglaubt, dass eine starke Wechselwirkung von Licht und Materie auf der nanoskopischen Ebene zwingend zusätzliche Freiheitsgrade in der Materie voraussetzt.^[26] Diese Freiheitsgrade können beispielsweise die Oszillation von freien Elektronen in Metallen (Plasmon^[27]) oder die Schwingungen von Phononen in polar dielektrischen Materialien (z.B. SiC) (Phonon-Polariton^[27]) darstellen. Metamaterialien aus Dielektrika stellen eine neue Klasse in der Nanophotonik dar, bei denen die elektromagnetische Welle nicht an Plasmonen oder Phonon-Polaritons koppelt.^[28] Im Folgenden wird die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit metallischen und dielektrischen Nanoobjekten beschrieben. Dazu wird angenommen, dass die Wellenlänge der elektromagnetischen Wellen größer als die Ausmaße der Nanostruktur ist und die Welle die Struktur vollständig durchdringt.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein metallisches Nanopartikel so werden die freien Valenzelektronen im Metall durch das äußere elektrische Wechselfeld (E_0) zu Schwingungen angeregt (vgl. Abb. 2.2). Die freien Valenzelektronen können dabei nach dem klassischen Drude-Modell als freies Elektronengas beschrieben werden.^[30] Die Rückstellkraft des oszillierenden Systems ist gegeben durch die attraktive Coulombanziehung von

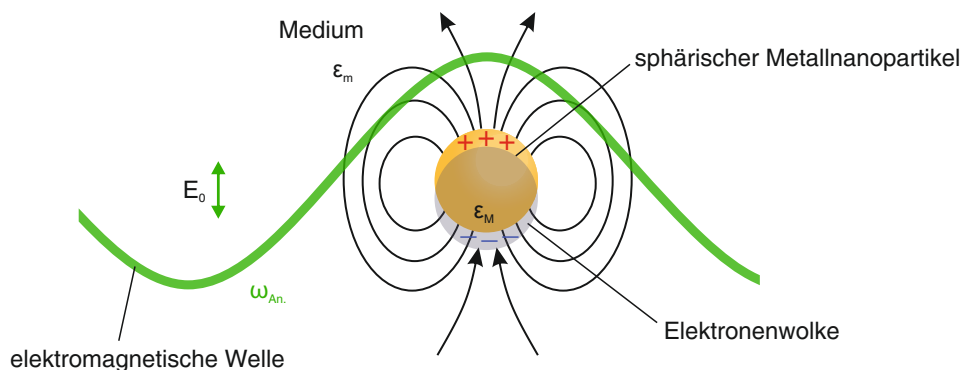


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Entstehung einer lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz in einem sphärischen Metallnanopartikel in einem äußeren elektrischen Feld (E_0) einer elektromagnetischen Wellen. Durch die resonante Oszillation der Elektronenwolke emittiert der Nanopartikel selbst eine elektromagnetische Welle. (ω_0 , Kreisfrequenz der Anregenden elektromagnetischen Welle; ϵ_m , dielektrische Funktion des umgebenden Mediums; ϵ_M , dielektrische Funktion des Metallnanopartikels.) Adaptiert aus [29].

Atomkernen und Elektronen. Bei einer bestimmten Anregungsfrequenz ($\omega_{An.}$) wird das Nanopartikel resonant angeregt. In diesem Fall ändert sich der entstehende Dipol im Nanopartikel, welcher sich parallel zum elektrischen Feld ausrichtet, mit der Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle. Als oszillierender Dipol emittiert der Partikel seinerseits als Hertzscher Dipol ein elektrisches Feld. Aus diesem Grund wird diese Resonanz ebenfalls als Dipolresonanz bezeichnet. Des Weiteren können auch Resonanzen höherer Ordnung wie beispielsweise eine Quadrupolresonanz angeregt werden. Allgemein werden die resonanten Elektronendichteschwankungen in den metallischen Nanoobjekten als lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz bezeichnet (LSPR, *localized surface plasmon resonance*) mit dem Plasmon als Quasiteilchen. Die Resonanzfrequenz ist dabei abhängig von der Form des metallischen Nanoobjektes, der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums (ϵ_m) und der dielektrischen Funktion des Metalls ($\epsilon_M(r)$), welche eine Funktion des Radius (r) ist [?].

Durchdringt eine elektromagnetische Welle ein dielektrisches Nanoobjekt mit einem hohen Brechungsindex wie Silizium, Germanium oder Tellur, können magnetische und elektrische Resonanzen im Nanoobjekt angeregt werden. Die Anregungsfrequenz muss dazu ähnlich oder niedriger als die Bandlückenfrequenz des Nanoobjektes sein. Ähnlich wie in einem Spaltring-Resonator aus Gold [31] wird durch Anregung eines zirkulierenden Verschiebungsstroms im Dielektrikum ein Magnetfeld induziert (vgl. Abb.2.3 a)) – der magnetischen Dipolresonanz. [32] Daneben kann ebenfalls eine elektrische Dipolresonanz im höherfrequenten Bereich angeregt werden. Die magnetische und elektrische Feldverteilung für die elektrische und magnetische Dipolresonanz in einem sphärischen dielektrischen Nanopartikel sind in Abb.2.3 b) dargestellt.

Eine exakte Berechnung der Absorptions- und Streuquerschnitte, sowie der elektrischen und magnetischen Felder innerhalb und außerhalb eines sphärischen Partikels liefert die Mie-Theorie. [35] Dazu werden die Wellengleichungen in Kugelkoordinaten analytisch gelöst, welche sich aus den Maxwell-Gleichungen für elektrische und magnetische Felder im ladungsfreien Raum und nicht magnetisierbaren Medien ableiten. Das Partikel mit einem Radius (r) befindet sich dabei im Koordinatenursprung. Die detaillierte Lösung der gekoppelten

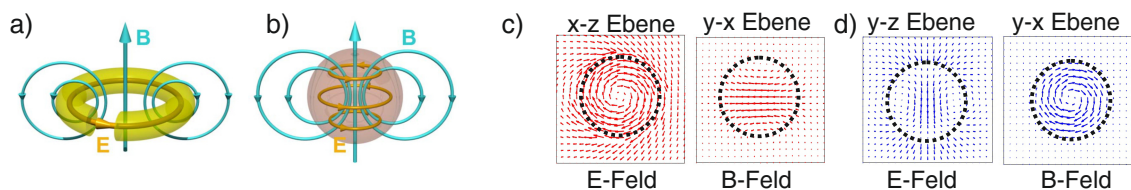


Abb. 2.3: a) Ausbildung eines magnetischen Dipols (B) in einem Spaltring-Resonator (gelb transparent), der aus einem Verschiebungsstrom mit sich ausbildenden elektrischen Feld (E) entsteht. b) Analog entsteht der magnetische Dipol in einem sphärischen Siliziumnanopartikel (rot transparent). Entnommen aus [33]. c) Erste Mie-Resonanz in einem sphärischen Siliziumnanopartikel: Dargestellt ist das elektrische (E) und magnetische Feld (B) innerhalb und außerhalb des Partikels. Es entsteht ein magnetischer Dipol. d) Zweite Mie-Resonanz in einem sphärischen Siliziumnanopartikel: Dargestellt ist das elektrische (E) und magnetische Feld (B) innerhalb und außerhalb des Partikels. Es entsteht ein elektrischer Dipol. Die Dimensionen des Partikels sind in c) und d) mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet worden. Entnommen aus [34].

Differentialgleichungen ist in der Literatur hinreichend beschrieben, sodass von einer ausführlichen Herleitung absehen wird. [36]

Unter den Stetigkeitsbedingungen für die Tangentialkomponenten für das elektrische und magnetische Feld an der Partikeloberfläche ergeben sich die elektromagnetischen Felder innerhalb und außerhalb des Partikels. Diese Felder werden über eine sphärische Multipolentwicklung mit den vier Entwicklungskoeffizienten a_n , b_n , c_n und d_n dargestellt, wobei n der Multipolordnung entspricht. a_n und b_n beschreiben die Streuwellen, wohin gegen c_n und d_n die Welle im Inneren des Partikels wiedergeben:

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - \Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\Psi'_n(mx)} \quad (2.10)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi'_n(x) - m\Psi_n(x)\Psi'_n(mx)}{\Psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\Psi'_n(mx)} \quad (2.11)$$

$$c_n = \frac{i}{\xi_n(x)\Psi'_n(mx) - m\Psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (2.12)$$

$$d_n = \frac{i}{m\xi_n(x)\Psi'_n(mx) - m\Psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (2.13)$$

mit $m = n_{\text{Partikel}}/n_{\text{Medium}}$ dem Verhältnis der Brechungsindices zwischen Partikel und Medium, Ψ_n und ξ_n den Riccati-Bessel-Funktionen und Ψ'_n und ξ'_n den partiellen Ableitungen der Funktionen nach den Argumenten in den Klammern. x wird als Größen- oder Mieparameter bezeichnet und ist gegeben durch $x = |\vec{k}|r = 2\pi r/\lambda$ mit \vec{k} dem Wellenvektor und λ der Wellenlänge der einfallenden Wellen, sowie r dem Partikelradius. [36]

Damit lässt sich der Streuquerschnitt ($\sigma_{\text{Str.}}$) darstellen, welcher angibt wie viel der einfallenden Intensität (I_0) von dem Partikel gestreut wird ($I_{\text{Str.}}$).

$$\sigma_{\text{Str.}} = \frac{I_{\text{Str.}}}{I_0} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (2.14)$$

Analog ergibt sich für den Extinktionsquerschnitt ($\sigma_{\text{Ext.}}$):

$$\sigma_{\text{Ext.}} = \frac{I_{\text{Ext.}}}{I_0} = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(a_n + b_n). \quad (2.15)$$

Der Absorptionsquerschnitt ($\sigma_{\text{Abs.}}$) eines sphärischen Partikels berechnet sich aus:

$$\sigma_{\text{Abs.}} = \sigma_{\text{Ext.}} - \sigma_{\text{Str.}} \quad (2.16)$$

Die elektrische und magnetische Reaktion eines Materials bei der Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle wird durch die Permittivität (ϵ) und Permeabilität (μ) des Materials

bestimmt. Zusammen beschreiben sie den Brechungsindex des Materials $n_{\text{Material}} = \sqrt{\epsilon\mu}$. In einem Metall ist der Realteil der Permittivität negativ ($\epsilon' < 0$) und für magnetische Metalle analog der Realteil der Permeabilität ($\mu' < 0$). Der Imaginärteil der Permittivität für Metalle ist um einige Größenordnungen größer als für Dielektrika und ermöglicht das Dissipieren der Energie über mehr strahlungslose Kanäle.^[28] In Halbleitern mit sehr hohen Permittivitäten ($\epsilon \gg 0$) wie beispielsweise Silizium, Germanium und Tellur sind die auftretenden strahlungslosen Kanäle vernachlässigbar klein, wenn das Material mit einer Frequenz nahe und kleiner der Bandlückenfrequenz angeregt wird. Aus der Mie-Theorie folgt, dass sich ein sphärisches dielektrisches Partikel bei der ersten Mie-Resonanz (vgl. Abb. 2.3 c)) wie ein magnetischer Dipol und bei der zweiten Mie-Resonanz (vgl. Abb. 2.3 d)) wie ein elektrischer Dipol verhält.^[37]

Die Streu- und Absorptionseigenschaften von sphärischen Partikeln lassen sich mit Hilfe der Mie-Theorie exakt bestimmen. Der Anteil an strahlungsfreien Kanälen ist dabei hauptsächlich durch den Imaginärteil der Permittivität gegeben. Sowohl metallische als auch dielektrische Nanopartikel zeigen gute Streueigenschaften im sichtbaren Spektralbereich und eignen sich daher sehr gut für die Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*). Für diese und andere oberflächenverstärkte Techniken sind besonders Nanostrukturen interessant bei denen das Licht in eine möglichst kleine Kavität gekoppelt wird. Daher wird im Folgenden der einfachste Fall für die Wechselwirkung eines Nanopartikel-Dimers aus zwei sphärischen Nanopartikeln mit einer elektromagnetischen Wellen beschrieben. Dabei wird ein Dimer aus dielektrischen als auch metallischen Nanopartikeln betrachtet. Der Einfachheit halber werden nur die entstehenden Dipolresonanzen gezeigt, welche für die SERS die größte Relevanz haben. Wie aus Abb. 2.4 zu erkennen ist, koppeln die beiden angeregten elektrischen Dipolmomente (p) bei einer Anregungspolarisation des elektrischen Feldes (E_x) parallel zur Dimerachse in beiden Dimersystemen miteinander. Auf diese Weise entsteht ein stark erhöhtes lokales elektrisches Feld in der Kavität des Dimers, welches auch als elektrischer *hot-spot* bezeichnet wird. Bei einer Anregungspolarisation senkrecht zur Dimerachse koppeln die entstehenden magnetischen Dipolmomente (m) und erzeugen so einen magnetischen *hot-spot*. Dieser magnetische *hot-spot* entsteht jedoch nur

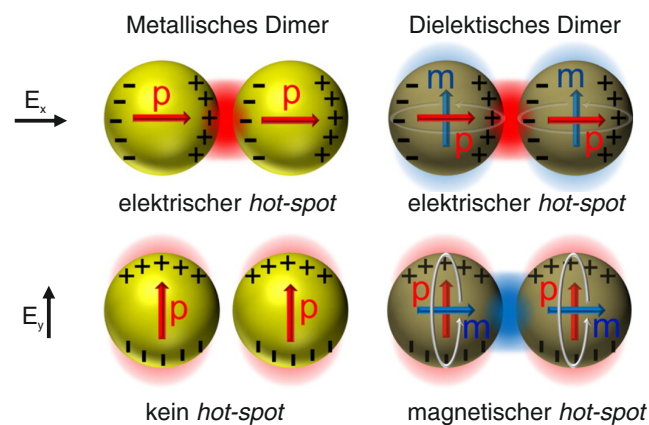


Abb. 2.4: Entstehung von elektrischen (Metall und Dielektrikum) und magnetischen (Dielektrikum) *hot-spots* durch Koppeln der elektrischen (p) und magnetischen (m) Dipolmomente angeregt durch eine elektromagnetische Welle, dessen elektrisches Feld entweder parallel oder senkrecht zur Dimerachse gerichtet ist. Entnommen aus [38].

im Falle eines dielektrischen Nanopartikels, da in metallischen sphärischen Nanopartikeln keine magnetische Dipolresonanz angeregt werden kann. Die elektrischen *hot-spots* in metallischen Nanoantennen werden in unterschiedlichsten Anwendungen ausgenutzt, wie beispielsweise der oberflächenverstärkten Raman-Streuung^[39] sowie Fluoreszenz^[40], lokalem Heizen^[41] und Plasmonen induzierten chemischen Reaktionen^[42].

2.3 Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie

Wie bereits beschrieben wird bei der Wechselwirkung von Licht und Materie ein Dipolmoment induziert, welches nach Gl. 2.2 beschrieben wird. Demnach gibt es zwei Möglichkeiten wie die Raman-Streuintensität verstärkt werden kann. Entweder kann der Polarisierbarkeitstensor ($\bar{\alpha}$) oder das äußere elektrische Feld (\vec{E}) erhöht werden. Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ändert sich zum einen durch die zusätzliche resonante Anregung eines elektronischen Zustandes (Resonanz-Raman-Effekt^[21]) oder zum anderen durch die Wechselwirkung mit der metallischen Oberfläche. Der zuletzt genannte Effekt wird als chemische Verstärkung bezeichnet und untergliedert sich in einen Ladungstransfer-Mechanismus bei dem ein Elektron vom Metall zum Molekül übertragen wird und der nicht resonanten Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Metall. Die nicht resonante Verstärkung resultiert aus der Wechselwirkung des HOMO (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) des Metalls mit dem LUMO (LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) des Moleküls und skaliert ungefähr mit $(\omega_x/\bar{\omega}_e)^4$. $\bar{\omega}_e$ ist die mittleren Anregungsfrequenz zwischen dem HOMO des Metalls und dem LUMO des Moleküls. ω_x stellt die Anregungsfrequenz von HOMO zu LUMO des freien Moleküls dar.^[43] Die Verstärkung des Raman-Signals durch die chemische Verstärkung sowie durch den Resonanz-Raman-Effekt liegen in den meisten Fällen im Bereich von ein bis zwei Größenordnungen. Es sei darauf hingewiesen, dass der Resonanz-Raman-Effekt kein Effekt der SERS darstellt, aber an dieser Stelle der Vollständigkeit halber genannt wurde.

Die Verstärkung des Raman-Signales durch Erhöhung des elektrischen Feldes, wird als elektromagnetische Verstärkung bezeichnet. Die Signalverstärkung der Raman-Streuung in den *hot-spots* von plasmonischen Nanostrukturen ermöglicht die Detektion von Schwingungsanregungen einzelner Moleküle.^[44,45] Für Siliziumnanoantennen-Dimere mit einem Abstand von $G=4\text{ nm}$ wurde Verstärkungen des elektrischen Feldes $(E/E_0)^4$ von $\sim 10^6$ berechnet.^[46] Dahingegen wurden für Bowtie-förmige Goldnanoantennen-Dimere doppelt so hohe elektrische Feldverstärkungen experimentell bestimmt.^[47] Bei sehr kleinen Kavitäten in den metallischen Nanostrukturen können diese Verstärkungsfaktoren auch Werte bis $\sim 10^9$ annehmen.^[48]

Nachfolgend wird der Mechanismus der elektromagnetischen Verstärkung anhand eines Raman-aktiven Moleküls (Pyridin) beschrieben, welches sich im *hot-spot* eines Goldnanopartikel-Dimers befindet (vgl. Abb. 2.5). Der erste Schritt kann als Transformation des äußeren elektrischen Feldes (E_0) der elektromagnetischen Wellen mit der Kreisfrequenz (ω_0) vom Fernfeld in das Nahfeld angesehen werden. Durch das hohe lokale elektrische Feld ($E_{\text{lok.}}$) im *hot-spot* wird ein größeres Dipolmoment im Molekül induziert (vgl. Abb. 2.5 roter Pfeil Raman und SERS 1)). Die maximale elektrische Felderhöhung im *hot-spot* wird unter resonanter Anregung

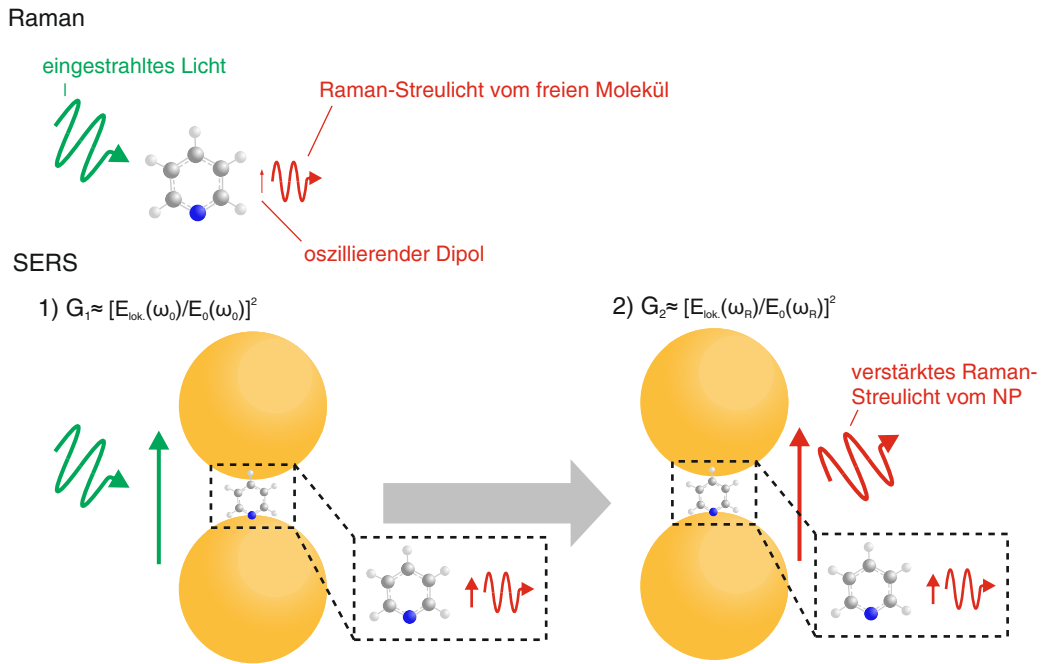


Abb. 2.5: Schematische Gegenüberstellung des Raman-Effektes (oben) und des SERS-Effektes (unten) am Beispiel von Pyridin. Die Pfeile symbolisieren die Dipolmomente, die durch resonante Anregung im Goldnanopartikel (grüner Pfeil) erzeugt werden oder durch Wechselwirkung mit dem Pyridin induziert werden (roter Pfeil). Im ersten Schritt wird durch das erhöhte lokale elektrische Feld ($E_{\text{lok.}}$) ein größeres Dipolmoment im Molekül induziert. Im zweiten Schritt wird das Raman-Streulicht von der Nanostruktur vom Nahfeld ins Fernfeld verstärkt gestrahlt, dabei wirkt die Nanostruktur als nanoskalige Antenne. Adaptiert aus [48].

der Dipol-Dipol-Kopplungsmodus in der Nanoantenne erzeugt (vgl. Abb. 2.4). Die Verstärkung ist dabei näherungsweise gegeben durch $G_1 \approx [E_{\text{lok.}}(\omega_0)/E_0(\omega_0)]^2$. Im zweiten Schritt ermöglicht die Nanoantenne die effektive Kopplung des Raman-Streulichtes (ω_R) vom Nahfeld in das Fernfeld. Der Verstärkungsfaktor ist dabei gegeben durch $G_2 \approx [E_{\text{lok.}}(\omega_R)/E_0(\omega_R)]^2$. Für Raman-Banden nahe der Rayleigh-Linie gilt $\omega_0 \approx \omega_R$. Unter dieser Bedingung ergibt sich für das Produkt aus G_1 und G_2 die sogenannte E^4 -Näherung: [48]

$$\frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}} = G_1 G_2 \approx \left[\frac{E_{\text{lok.}}(\omega_0)}{E_0(\omega_0)} \right]^4. \quad (2.17)$$

Das Goldnanopartikel-Dimer oder allgemein die Nanostruktur dient als nanoskalige Antenne, um das elektrische Feld vom Fernfeld in das Nahfeld und anschließend wieder zurück zu transformieren. Aus dem Grund ist beim Entwickeln von maßgeschneiderten Nanoantennen nicht nur die lokale elektrische Feldverteilung auf der Nanostruktur von Interesse, sondern auch das elastische Streuverhalten der Nanoantennen in das Fernfeld.

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien

Die folgende Chemikalien wurden für die Experimente verwendet: Natriumdodecylsulfonat (SDS, $\geq 98.5\%$, Sigma-Aldrich), Kaliumiodid (KI, 99%, Grüsing GmbH), 4-Nitrothiophenol (NTP, Fluorochem), Polyvinylpyrrolidon (PVP, K-30 $M_w = 40000$ g/mol, Sigma-Aldrich), Ammoniumhydroxid-Lösung (28.0-30.0 %, NH_3 Basis, Sigma-Aldrich) 7-Mercapto-4-methylcoumarin (MMC, $\geq 97.0\%$, Sigma-Aldrich), Thio-2-naththol (TN, 99 %, Sigma-Aldrich), 2,3,5,6-Tetrafluoro-4-mercaptobenzoessäure (TFMBA, $> 98\%$, TCI), Mercapto-4-methyl-5-thiozolacetylsäure (MMTA, 98 %, Sigma-Aldrich), 2-Bromo-4-mercaptobenzoessäure (BMBA, SCBT), Polyethylenglykolmethyletherthiol (PEG-SH, $M_n = 2000$ g/mol, Sigma-Aldrich), 1,4-Benzoldithiol (BDT, 99 %, Sigma-Aldrich), Tetraethoxyorthosilikat (TEOS, 99.9999 %, Sigma-Aldrich), Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS, 97 %, Sigma-Aldrich), Gold(III)tetrachlorid Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich), Silber(I)nitrat (AgNO_3 , 99.99 %, Sigma-Aldrich), tri-Natriumcitrat Dihydrat (Citrat, $\geq 99\%$, Fluka), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, $\geq 96\%$, Fluka), Natriumborhydrid (NaBH_4 , 96 %, Sigma-Aldrich), Ascorbinsäure ($\geq 99.0\%$, AppliChem), (11-Mercaptoundecyl)-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid (MUTAB, $\geq 90.0\%$, Sigma-Aldrich), Mercaptoundecansäure (MUA, 95.0 %, Sigma-Aldrich), Ethanol (EtOH, HPLC Reinheit, Fisher Scientific), Acetonitril (CH_3CN , HPLC Reinheit, Fisher Scientific), Dimethylsulfoxid, vorgetrocknet über Molekularsieb 5 \AA (DMSO, $\geq 99.5\%$, Carl Roth), trans- β -Apo-8'-Carotenal (Carotenal, $\geq 96\%$, Sigma-Aldrich), Natriumbromid (NaBr , $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich). Die Verwendung der Chemikalien erfolgte in der angegebenen Reinheit. Deionisiertes Wasser (Milli-Q-Wasser, Widerstand $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) wurde über ein Millipore Milli-Q-System bereitgestellt.

3.2 Synthese und Nanofabrikation von maßgeschneiderten Nanostrukturen

3.2.1 Citrat-stabilisierte Goldnanopartikel (AuNP)

Die Synthese von Citrat-stabilisierten Nanopartikel erfolgt nach der von Turkevich *et al.* veröffentlichten Methode.^[4] Für die Herstellung der Goldnanopartikel (AuNP) werden 60 mL Milli-Q-Wasser unter Rückfluss erhitzt und mit 1 mL einer wässrigen 31.8 mM Tetrachlorgold(III)säure-Lösung versetzt. Nachdem der Siedepunkt erreicht wird, erfolgt die Zugabe von 6.6 mL einer wässrigen 1 %-igen (m-%) Trinatriumcitratdihydrat-Lösung. Nach der Zugabe des Reduktionsmittels verfärbt sich die Suspension zunächst rot-violett, um nach einigen Minuten in einem kräftigen Rot zu erscheinen. Nach 12 min wird das entstandene Kolloid auf

Raumtemperatur abgekühlt und im Anschluss bei 4°C gelagert.

Durch weitere kinetisch-kontrollierte Wachstumsschritte, wie von Bastús *et al.* beschrieben, können AuNP mit einem Durchmesser zwischen $d=20-200\text{ nm}$ hergestellt werden.^[49] Die verwendeten AuNP für die Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln wurden auf die hier beschriebene Weise von Vi Tran und Florian Selbach hergestellt. Im Anhang ist eine TEM-Aufnahme mit dazugehöriger Partikelgrößenverteilung und Extinktionsspektrum von typischen AuNP dargestellt (s. Abb. A.1).

3.2.2 CTAB-stabilisierte Goldnanopartikel (ssAuNP)

Die Synthese von super-sphärischen Goldnanopartikeln (ssAuNP), welche auch als nahezu ideal sphärische Nanopartikel bezeichnet werden, erfolgt nach der Publikation von Ruan *et al.* in vier Teilsyntheseschritten.^[50] Die zunächst hergestellten Goldcluster werden anschließend zu kleinen Keimpartikeln wachsen gelassen. Danach folgt die Umsetzung zu Nanopolyedern und im letzten Schritt werden die Partikel durch eine milde Oxidation zu nahezu perfekt runden Nanopartikeln (super-sphärisch) geätzt.

① Cluster:

250 μL einer wässrigen 10 mM Tetrachlorgold(III)säure-Lösung (HAuCl_4) wurden mit 180 mL einer wässrigen 100 mM Cetyltrimethylammoniumbromid-Lösung (CTAB) vermischt und schnell mit 600 μL einer gerade bereitgestellten, eiskalten wässrigen 10 mM Natriumborhydrid-Lösung gemischt. Das Gemisch wurde kurz geschüttelt und anschließend für 3 h bei 30°C gelagert.

② Keimpartikel:

Von den hergestellten Clustern wurden 60 μL in eine Lösung aus 4.88 mL einer wässrigen 100 mM CTAB-Lösung, 95 mL Milli-Q-Wasser, 2 mL einer wässrigen 10 mM HAuCl_4 -Lösung und 9 mL einer wässrigen 10 mM Ascorbinsäure-Lösung gegeben, kurz durch Schütteln vermischt und wieder für 3 h bei 30°C gelagert. Die entstandenen Keimpartikel wurden anschließend zentrifugiert (40 min, 19229 g, 30°C) und in 25 mL Milli-Q-Wasser redispergiert.

③ Nanopolyeder:

Die Größe der entstehenden Nanopolyeder kann über die Menge an zugegebenen Keimpartikeln kontrolliert werden. Auf diese Weise kann ebenfalls die Größe der anschließend hergestellten ssAuNP genau eingestellt werden. Für die Synthese von ssAuNP mit einem Durchmesser von $d=50\text{ nm}$ wurden 9 mL der Keimpartikel ($d\approx 25\text{ nm}$) in 180 mL einer wässrigen 25 mM CTAB-Lösung pipettiert. Schrittweise wurden 4.5 mL einer wässrigen 10 mM Ascorbinsäure-Lösung und 9 mL einer wässrigen 10 mM HAuCl_4 -Lösung hinzugegeben, kurz geschüttelt und danach bei 30°C für 3 h gelagert. Die entstandenen Nanopolyeder wurde zentrifugiert (60 min, 1227 g) und in 30 mL einer wässrigen 20 mM CTAB-Lösung redispergiert.

④ Super-sphärische Goldnanopartikel:

Für die Synthese von ssAuNP wurden 30 mL der Nanopolyeder ($d\approx 54\text{ nm}$) mit 300 mL einer wässrigen 20 mM CTAB-Lösung verdünnt, mit 1.08 mL einer wässrigen 10 mM HAuCl_4 -Lösung versetzt und danach für 2 h bei 45°C gerührt (750 U min^{-1}). 27.5 mL der ssAuNP wurden anschließend in einem Gebinde zusammen zentrifugiert (45 min, 1227 g) und der Rückstand von $\sim 300\text{ }\mu\text{L}$ mit 1.5 mL verdünnt. Danach ist das Kolloid erneut zentrifugiert worden (35 min, 590 g) und in 1.6 mL Wasser redispergiert worden. Auf diese Weise konnte die CTAB-Konzentration

gesenkt und gleichzeitig die ssAuNP-Konzentration erhöht werden.

Die Größe der synthetisierten ssAuNP wurde aus den TEM-Aufnahmen mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramm (ImageJ) ermittelt, wohingegen die Konzentration der ssAuNP über die Extinktion der Plasmonenbande und der bestimmten Größe mit Gl. 3.1 berechnet wurde. Die Synthese der ssAuNP wurde von Ludmilla Langolf durchgeführt. Im Anhang sind typische TEM-Aufnahmen mit dazugehörigen Partikelgrößenverteilungen und Extinktionsspektren der ssAuNP für verschiedene Durchmesser dargestellt (s. Abb. A.2).

3.2.3 Goldnanosterne (AuNS)

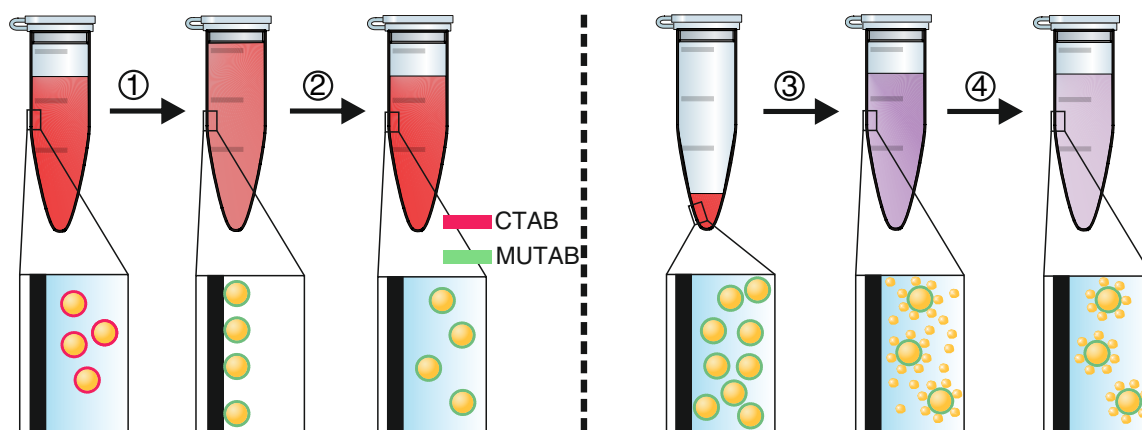
Für die Synthese von Goldnanosternen (AuNS) werden zunächst 150 μL einer wässrigen 100 mM Ascorbinsäure-Lösung mit 300 μL einer wässrigen 2 mM Silbernitrat-Lösung und 9 mL Milli-Q-Wasser vermengt. Nach 3 min werden 400 μL der Citrat-stabilisierten AuNP ($[\text{AuNP}] = 5.6 \text{ nM}$; $d = 12.7 \pm 1.4 \text{ nm}$) zusammen mit 100 μL einer wässrigen 2 %-igen (m-%) Natriumdodecylsulfat-Lösung (SDS) zum Reduktionsmittel gegeben. Im Anschluss wird die Suspension schnell in ein Gemisch von 1 mL einer wässrigen 7.5 mM Tetrachlorgold(III)säure-Lösung (HAuCl_4) und einer wässrigen Kaliumiodid-Lösung unterschiedlicher Konzentrationen pipettiert. Die Farbe des Reaktionsgemisches schlägt innerhalb von Sekunden von hell-gelb in ein dunkel-blau um. Die hergestellten AuNS werden nach 25 min zweimal zentrifugiert (15 min, 380 g), in Milli-Q-Wasser resuspendiert und bei 4°C gelagert.

3.2.4 Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikel (AuKSP)

Die Synthese der Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP) erfolgt in mehreren Schritten, nachdem die Kern- und Satellitennanopartikel separat wie in Kap. 3.2.1 und 3.2.2 beschrieben hergestellt worden sind. Zunächst werden die Kernnanopartikel mit einer molekularen Monolage funktionalisiert (Schritt ① und ②). Anschließend erfolgt die elektrostatische Assemblierung der Satellitenpartikel um die Kernpartikel, welche innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist und durch Zugabe eines Polymers gestoppt wird. Gleichzeitig stabilisiert das Polymer die entstandenen AuKSP (Schritt ③ und ④).

Schritt ①: In einer typischen Synthese von AuKSP werden 1 mL Ethanol in einem 1.5 mL Zentrifugengefäß vorgelegt (LoBind Protein Zentrifugengefäß von Eppendorf). Anschließend werden die konzentrierten super-sphärischen Kernpartikel ($[\text{ssAuNP}_{\text{Kern}}] = 15 \text{ nM}$, $d = 51 \pm 1 \text{ nm}$, Synthese s. Kap. 3.2.2) in den Deckel des Zentrifugengefäßes pipettiert und auf dem Vortexer schnell mit dem Ethanol vermengt. Zu der Suspension werden 120 μL einer 1.1 mM Mercaptoundecyltrimethylammoniumbromid-Lösung (MUTAB) in Acetonitril und 7.7 μL einer wässrigen 250 mM Natriumbromid-Lösung gegeben. Die Suspension wird für 12 h geschüttelt (750 U min^{-1}). Während des Funktionalisierungsschrittes adsorbieren die NP an die Wand des Zentrifugengefäßes.

Schritt ②: Das Lösungsmittel kann als klare Flüssigkeit entnommen werden und die Kernpartikel werden in 1 mL Milli-Q-Wasser resuspendiert ($[\text{ssAuNP}_{\text{Kern}}] = 400 \text{ pM}$) (vgl. Schema 3.1). Das Kolloid wird zentrifugiert (15 min, 850 g) und in 1 mL Milli-Q-Wasser aufgenommen.



Schema 3.1: Schematische Darstellung der Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln mit molekularer Funktionalisierung der Kernpartikel Schritt ① und ②, sowie der elektrostatischen Assemblierung von Kern- und Satellitenpartikeln in Schritt ③ und ④.

Schritt ③: 100 μL der funktionalisierten Kernpartikel werden in einem 1.5 mL Zentrifugengefäß vorgelegt und anschließend 700 μL der Citrat-stabilisierten Satellitenpartikel ($[\text{AuNP}_{d=16\text{ nm}}] = 2.2\text{ nM}$, $[\text{AuNP}_{d=23\text{ nm}}] = 350\text{ pM}$, $[\text{AuNP}_{d=30\text{ nm}}] = 325\text{ pM}$) hinzugegeben. Innerhalb von 1-3 s erfolgt ein Farbumschlag des Kolloids von hell-rot hin zu blau-violett. Nach 5 s werden 100 μL einer wässrigen 1%-igen (m-%) Polystyrolsulfonat-Lösung zum Kolloid pipettiert.

Schritt ④: Im Anschluss werden die entstandenen AuKSP zwei Mal zentrifugiert (15 min, 380 g) und in 1 mL (1. Zentrifugation) bzw. 700 μL (2. Zentrifugation) Milli-Q-Wasser redispergiert ($[\text{AuKSP}] = 66\text{ pM}$).

3.2.4.1 Verkapselung von AuKSP mit amorpher Silikahülle

Die Verkapselung der AuKSP mit einer amorphen Silikahülle wird nach einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Methode durchgeführt.^[51,52] Die synthetisierten AuKSP ($d_{\text{Sat.}} = 30\text{ nm}$) werden nach dem Zentrifugieren (15 min, 380 g) in 100 μL einer ethanolischen 1%-igen (m-%) Polyvinylpyrrolidon (K-30) resuspendiert. Vier dieser resuspendierten Proben werden kombiniert und mit 1.5 mL Ethanol aufgefüllt. Erneut wird das Kolloid zentrifugiert (15 min, 380 g) und anschließend in 1 mL Stöber-Lösung dispergiert. Die Stöber-Lösung wird aus 1 mL 2-Propanol, 385 μL Milli-Q-Wasser und 21 μL Ammoniak (28%-ig) im Vorfeld angesetzt. Anschließend erfolgt jede 15 min eine Zugabe von 6 μL einer 1%-igen (m-%) Tetraethylorthosilikat-Lösung in 2-Propanol bis zu einem Zugabevolumen von 72 μL unter stetigem Schütteln der Probe (750 U min^{-1}). Im Anschluss werden die AuKSP für weitere 12 h geschüttelt und anschließend zentrifugiert (15 min, 380 g) und in 1 mL Ethanol redispergiert.

3.2.4.2 Molekulare Funktionalisierung von AuKSP

Die molekulare Funktionalisierung der AuKSP mit Raman-aktiven Molekülen erfolgt über eine Koadsorption der Moleküle auf den bereits MUTAB-funktionalisierten Kernpartikel. Dazu werden

in einer typischen Synthese 500 μL der nach Schritt ② in Kap. 3.2.4 MUTAB-funktionalisierten ssAuNP in 5 μL einer ethanolischen 5 mM Lösung des Raman-aktiven Moleküls pipettiert. Nach einer Inkubationszeit von 30 min wird das Kolloid zentrifugiert (15 min, 590 g) und anschließend in 500 μL Milli-Q-Wasser redispergiert. In Abbildung 3.1 sind die Strukturformeln der verwendeten Raman-aktiven Moleküle dargestellt.

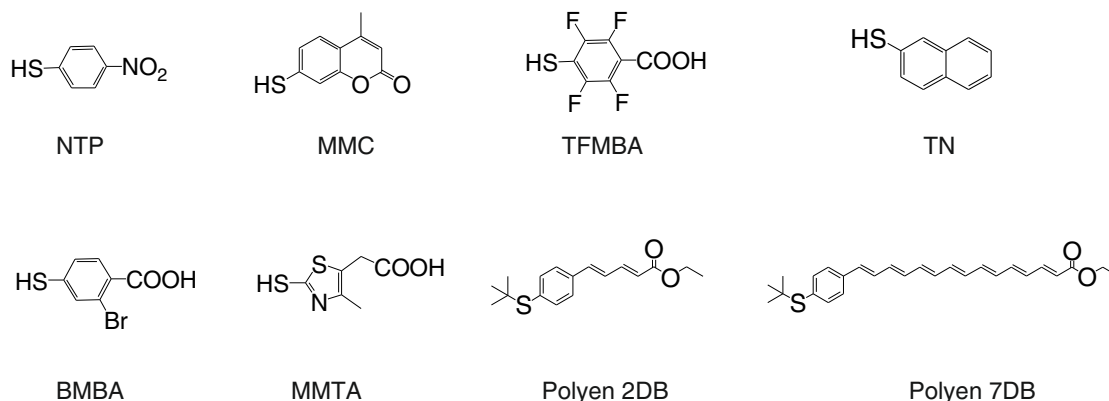
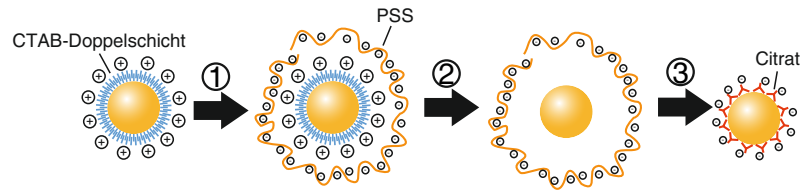


Abb. 3.1: Strukturformeln der verwendeten Moleküle für die Funktionalisierung der AuKSP. (NTP, 4-Nitrothiophenol; MMC, 7-Mercapto-4-methylcoumarin; TN, Thio-2-naphthol; TFMBA, 2,3,5,6-Tetrafluoro-4-mercaptobenzoessäure; MMTA, Mercapto-4-methyl-5-thiazolacetylsäure; BMBA, 2-Bromo-4-mercaptobenzoessäure; Polyen 7DB, Ethyl(2E,4E,6E,8E,10E,12E,14E)-15-(4-(tert-butylthio)phenyl)hepta-2,4,6,8,10,12,14-heptaenoat; Polyen 2DB, Ethyl(2E,4E)-5-(4-(tert-butylthio)phenyl)penta-2,4-dienoat)

3.2.4.3 Ligandenaustausch für die Synthese von ssAuKSP

Für die Synthese von super-sphärischen AuKSP (ssAuKSP) mit demselben Konzept der elektrostatischen Assemblierung von Kern- und Satellitenpartikeln wird ein Ligandenaustausch der CTAB-Doppelschicht mit Citrat-Ionen durchgeführt. Es wird dabei eine modifizierte Route der von Mehtala *et al.* für den Ligandenaustausch der CTAB-Doppelschicht mit Citrat-Ionen auf Goldnanostäbchen verwendet.^[53]

In Schritt ① werden 50 μL einer konzentrierten ssAuNP-Suspension ($[\text{ssAuNP}_{d=20\text{ nm}}] = 75.7\text{ nM}$; $[\text{ssAuNP}_{d=30\text{ nm}}] = 77.5\text{ nM}$) in 1 mL einer wässrigen 0.6%-igen (m-%) Polystyrolsulfonat-Lösung (PSS, $M_w = 75000\text{ g/mol}$) für 30 min geschüttelt (vgl. Schema 3.2). Anschließend wird das Kolloid zentrifugiert (15 min, 4650 g), der Überstand abgenommen und in 750 μL einer wässrigen 0.6%-igen (m-%) PSS-Lösung und 250 μL Acetonitril redispergiert (Schritt ②). Nachdem die Probe für 60 min geschüttelt wurde, wird der Überstand erneut nach der Zentrifugation entfernt (15 min, 4650 g). Die ssAuNP werden in Schritt ③ des Ligandenaustausches in einer wässrigen 5 mM Citrat-Lösung redispergiert und für 60 min auf den Schüttler gestellt (750 U min^{-1}). Im Anschluss werden die ssAuNP wieder zentrifugiert (15 min, 4650 g), in einer wässrigen 5 mM Citrat-Lösung dispergiert und für 12 h geschüttelt (750 U min^{-1}). Für die Assemblierung zu ssAuKSP werden die super-sphärischen Satellitenpartikel unter den gleichen Bedingungen erneut zentrifugiert und in 1 mL Milli-Q-Wasser redispergiert.



Schema 3.2: Schematische Darstellung des Ligandenaustausches der CTAB-Doppelschicht mit Citrat-Ionen auf ssAuNP. In Schritt ① legt sich das negativ geladene Polystyrolsulfonat ($M_w \sim 75000$ g/mol) als stabilisierendes Polymer um die CTAB-stabilisierten ssAuNP. Durch Zugabe von Acetonitril in ② wird die Doppelschicht destabilisiert. Durch Dispergieren in einer wässrigen 5 mM Citrat-Lösung und mehrfachen Reinigen durch Zentrifugation mit Hilfe einer Membran (Amicon Ultra 4 mL, 100 kDa) können in Schritt ③ Citrat-stabilisierte ssAuNP erhalten werden.

Die Ergebnisse der synthetisierten ssAuKSP deuteten darauf hin, dass vermutlich eine geringe Menge an PSS in dem Kolloid der Satellitenpartikel vorliegt, welches die Assemblierung stark beeinflusst. Daher wurden die ssAuNP vier bzw. acht Mal mit je 1 mL Milli-Q-Wasser über einer Membran im Zentrifugationsgefäß (Amicon Ultra 4 mL, 100 kDa) für je 15 min bei 1500 g von den Rückständen gereinigt.

In einer typischen Synthese von ssAuKSP werden 500 μ L der Citrat-stabilisierten ssAuNP ($[\text{ssAuNP}_{d=20\text{ nm}}] = 300$ pM, $[\text{ssAuNP}_{d=30\text{ nm}}] = 200$ pM) zu 50 μ L der MUTAB-funktionalisierten ssAuNP ($[\text{ssAuNP}_{\text{MUTAB}, d=50\text{ nm}}] = 300$ pM) pipettiert. Direkt nach dem Farbumschlag der Suspension werden 100 μ L einer wässrigen 0.6%-igen (m-%) PSS-Lösung hinzugegeben. Die ssAuKSP werden zwei Mal zentrifugiert (15 min, 380 g) und in 700 μ L Milli-Q-Wasser redispergiert.

3.2.4.4 Synthese von ssAuKSP mit variablen Abständen

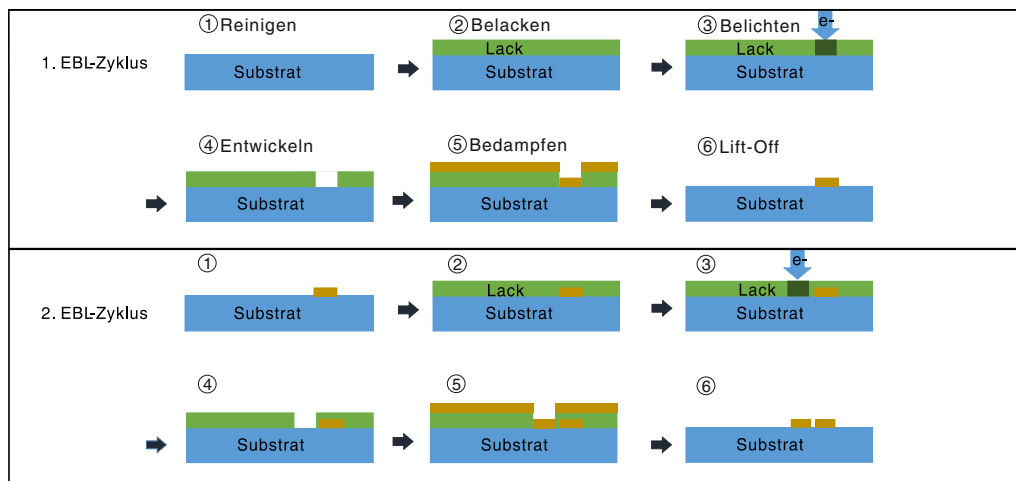
Für die Synthese von ssAuKSP mit variablen Abständen zwischen Kern- und Satellitenpartikeln wurden die super-sphärischen Satellitenpartikel mit einer selbst-assemblierten Monolage von 11-Mercaptooundecansäure (MUS) und 3-Mercaptopropionsäure (MPS) funktionalisiert. Für eine typische Synthese werden 1 mL einer ethanolischen 0.6%-igen (m-%) Polyvinylpyrrolidon-Lösung ($M_w \sim 40000$ g/mol) mit 40 μ L einer ethanolischen 5 mM MUS- oder MPS-Lösung in einem 1.5 mL Zentrifugengefäß vorgelegt und anschließend 20 μ L der ssAuNP ($[\text{ssAuNP}] = 15$ nM, $d = 25$ o. 30 nm) hinzugegeben. Die Suspension wurde für 12 h bei Raumtemperatur geschüttelt (750 U min^{-1}). Anschließend wurde die Probe zentrifugiert (15 min, 4650 g) und der Überstand entfernt. Die funktionalisierten ssAuNP werden in 100 μ L Ethanol zunächst redispergiert und mit 600 μ L Milli-Q-Wasser verdünnt. Für die Assemblierung zu ssAuKSP werden 50 μ L der in den Kapiteln zuvor beschriebenen MUTAB-funktionalisierten ssAuNP ($[\text{ssAuNP}_{\text{MUTAB}, d=75\text{ nm}}] = 200$ pM) in einem Zentrifugengefäß vorgelegt und 700 μ L der mit MUS- oder MPS-funktionalisierten ssAuNP ($[\text{ssAuNP}_{\text{MUS o. MPS}, d=25\text{ o. }30\text{ nm}}] = 300$ pM) hinzupipettiert. Danach wird 100 μ L einer wässrigen 0.6%-igen (m-%) PSS-Lösung dazugegeben. Das Kolloid wird im Anschluss zentrifugiert (15 min, 380 g) und in 700 μ L Milli-Q-Wasser redispergiert.

3.2.5 Goldnanoantennen-Dimere (AuNA)

Zur Nanofabrikation von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA) wurde sowohl die AuNA in einem Schritt als auch in einem Zwei-Zyklen-EBL-Prozess für geringe Abstände mittels Elektronenstrahlolithographie (EBL, *electron-beam-lithography*) geschrieben. Als Substrat für die AuNA kamen leitende p-dotierte Siliziumwafer mit einer 200 nm amorphen SiO₂-Schicht als auch nicht leitende Objektträger aus Kalk-Natron-Glas zum Einsatz.

Im Folgenden wird exemplarisch die Nanofabrikation von AuNA auf einem nicht leitenden Substrat mit einem Zwei-Zyklen-EBL-Prozess beschrieben. Der Prozess ist in Schema 3.3 dargestellt. Das Auflösungsvermögen der Nanostrukturen ist dabei limitiert durch den verwendeten Lack und dessen Schichtdicke. Für eine möglichst große Signalverstärkung bei der Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie werden sehr geringe Abstände ($G < 20$ nm) zwischen den beiden zylinderförmigen Nanoantennenhälften benötigt. Diese kleinen Abstände lassen sich jedoch in einem EBL-Zyklus nicht realisieren. Um die laterale Auflösungslimitierung des Lackes zu umgehen, werden die AuNA in einem Zwei-Zyklen-EBL-Prozess geschrieben. [54–56]

Schritt ①: Das Substrat wird zunächst mittels Peroxomonoschwefelsäure von organischen Resten gereinigt, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Zusätzlich wurden die Substrate direkt vor dem Verwenden mit Aceton und anschließend mit 2-Propanol gespült und erneut unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Schritt ②: Ein PMMA/MA-EBL-Lack (AR-P 617.06 von Allresist) wird auf das Substrat mit Hilfe eines Rotationsbeschichters aufgebracht (60 s, 6000 U min⁻¹). Die so entstandene ~200 nm dicke Schicht wird für 10 min bei 200°C ausgehärtet. Im Fall eines nichtleitenden Materials wird eine zusätzliche ~40 nm dicke Schicht eines auf Polyanilin-Derivaten basierenden leitfähigen Lackes



Schema 3.3: Schematische Darstellung des Zwei-Zyklen-EBL-Prozess zur Nanofabrikation von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA). Nach dem Reinigen ① wird die Probe mit einem Lack beschichtet ②. Im REM findet die Bestrahlung der definierten Bereiche mittels Elektronen statt ③. Der belichtete Lack wird anschließend gelöst/entwickelt ④ und die Probe mit Gold bedampft ⑤. Nach dem Lift-Off in einem Acetonbad bleibt nur die gewünschte Struktur auf dem Substrat zurück ⑥. Im zweiten EBL-Zyklus wird der Prozess auf die gleiche Weise durchgeführt, wodurch Strukturen mit einem Abstand von wenigen Nanometern erreicht werden können.

(AR-PC 5000/90.2 von Allresist) mit Hilfe einer Rotationsbeschichtungsanlage aufgebracht (60 s, 4000 U min^{-1}) und bei 100°C für 2 min ausgehärtet.

Schritt ③: Die beschichtete Probe wird mittels Rasterelektronenmikroskop der Firma FEI mit implementierter Schreibhard- und -software von Xenos belichtet ($U_B = 30 \text{ kV}$, $I_S = 9 \text{ pA}$). Die verwendete Dosis liegt zwischen $\rho = 180\text{--}280 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$.

Schritt ④: Die zusätzliche Schicht des leitfähigen Lackes wird mit destilliertem Wasser entfernt und die Probe unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Im Anschluss wird die Probe durch Eintauchen (30 s) in ein auf Methylisobutylketon basierendes organisches Lösungsmittel (Entwickler AR 600.56 von Allresist) entwickelt. Die bestrahlten Bereiche des Lackes werden aufgrund ihrer höheren Löslichkeit entfernt, wodurch ein Negativbild der eigentlichen Nanostruktur im Lack entsteht (Negativlack). Direkt danach wird die Probe in hochreines 2-Propanol (Stopper AR 600.60 von Allresist) getaucht (30 s), um den Lösungsvorgang abubrechen.

Schritt ⑤: Unter vermindertem Druck ($p = 10^{-5} \text{ mbar}$) wird zunächst eine 3 nm dicken Titanschicht durch einen Elektronenstrahlverdampfer mit einer Aufdampftrate von 0.02 nm s^{-1} aufgebracht. Anschließend wird die Probe mit einer 50 nm dicken Goldschicht durch thermisches Verdampfen bei einer Aufdampftrate von 0.2 nm s^{-1} beschichtet.

Schritt ⑥: Im letzten Lift-Off-Schritt wird die mit Titan und Gold beschichtete Polymerschicht in einem warmen Acetonbad gelöst, sodass auf dem Substrat eine Goldstruktur entsprechend der Negativstruktur des Lackes entsteht. Der PMMA/MA-Lack wird auf diese Weise rückstandslos vom Substrat entfernt.

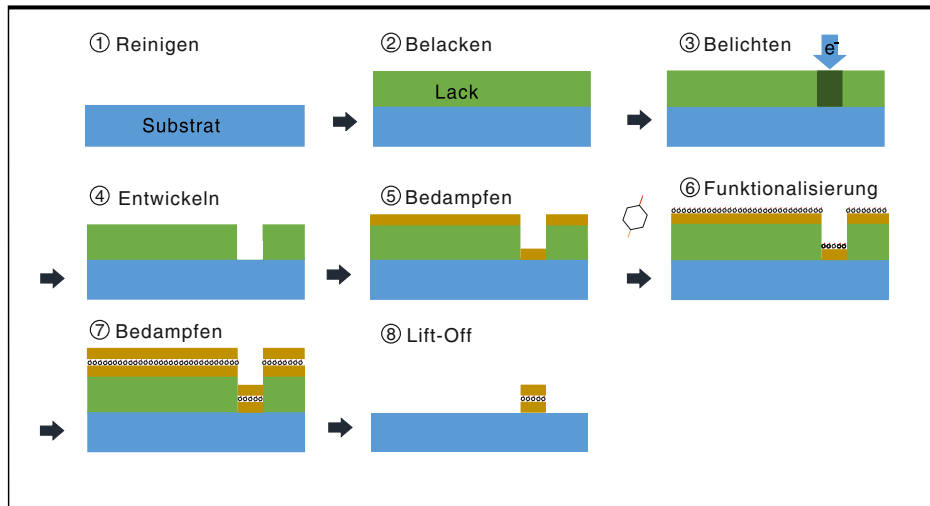
Zur Herstellung von Nanostrukturen mit einem minimalen Abstand $G > 20 \text{ nm}$ kann die Struktur in einem Schritt geschrieben werden. Für die Nanofabrikation kleinerer Abstände wird zunächst die eine Hälfte der AuNA und in einem zweiten EBL-Zyklus die andere Hälfte geschrieben wird. Dabei erfolgt der zweite EBL-Zyklus analog zum Ersten (vgl. Schema 3.3). Ein präzises Schreiben der zweiten Hälfte der AuNA nahe der ersten Hälfte ist maßgeblich von der Kalibrierung der Laserbühne und der Ausrichtung des Elektronenstrahls über die gesetzten Markierungshilfen auf dem Substrat abhängig.

3.2.6 Gestapelte Goldnanoantennen-Dimere

Neben dem Schreiben von Goldnanoantennen-Dimeren mittels Zwei-Zyklen-EBL-Prozess kann durch die Ausbildung einer molekularen Schicht auf dem ersten Zylinder der Nanoantenne ein gestapeltes Goldnanoantennen-Dimer hergestellt werden. Der dazu entwickelte EBL-Prozess ist in Schema 3.4 gezeigt.

Schritt ①: Zunächst wird das Glassubstrat in Peroxomonoschwefelsäure gereinigt. Kurz vor dem nächsten Schritt wird das Substrat mit Aceton und anschließend mit 2-Propanol gründliche gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet.

Schritt ②: Das Substrat wird mit einem PMMA/MA-EBL-Lack (AR-P 617.06 von Allresist) beschichtet (60 s, 6000 U min^{-1}). Der Lack mit einer Dicke von $\sim 200 \text{ nm}$ wird für 10 min bei 200°C ausgehärtet. Anschließend wird eine zusätzliche $\sim 40 \text{ nm}$ dicke Schicht aus einem leitfähigem Polymer basierend auf Polyanilin-Derivaten (AR-PC 5000/90.2 von Allresist) mit Hilfe einer Rotationsbeschichtungsanlage aufgebracht (60 s, 4000 U min^{-1}) und bei 100°C für 2 min



Schema 3.4: Nachdem das Glassubstrat gereinigt wurde, ist eine PMMA/MA-Lackschicht (60 s , 6000 U min^{-1}) und anschließend eine leitfähige Lackschicht (60 s , 4000 U min^{-1}) eingebracht worden ①. Im Anschluss wurde die gewünschte Struktur mittels Elektronenstrahl in die Probe geschrieben. ② Die belichteten Bereiche wurden im nächsten Schritt entwickelt/ gelöst ③. Es wurde eine 3 nm dicke Titanschicht und eine 50 nm dicke Goldschicht aufgedampft ④. Die Probe wurde danach für 30 min in einer 5 mM wässrigen 4-Nitrothiophenol-Lösung inkubiert und mit Wasser gespült ⑤. Nach dem Bedampfen mit einer weiteren 50 nm dicken Goldschicht ⑥, wurde die nicht entwickelte PMMA/MA-Lackschicht in Aceton gelöst (Lift-Off) ⑦.

ausgehärtet.

Schritt ③: Die beschichtete Probe wird mittels Rasterelektronenmikroskop der Firma FEI mit implementierter Schreibhard- und -software von Xenos belichtet ($U_B = 30\text{ kV}$, $I_A = 9\text{ pA}$). Die verwendete Dosis beträgt $\rho = 260\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$.

Schritt ④: Die wasserlösliche leitfähige Lackschicht wird durch gründliches Spülen mit destilliertem Wasser von der Probe entfernt und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend werden die belichteten Bereiche durch Eintauchen für 30 s in einen Entwickler (AR-P 600.56 von Allresist) gelöst. Der Lösungsvorgang wird in einem Bad aus hochreinem 2-Propanol (AR-P 600.60 von Allresist) gestoppt und die Probe unter einem Stickstoffstrom getrocknet.

Schritt ⑤: Unter vermindertem Druck ($p = 10^{-5}\text{ mbar}$) wird eine 3 nm dicke Haftvermittlerschicht aus Titan über einen Elektronenstrahlverdampfer mit einer Aufdampftrate von 0.02 nm s^{-1} aufgebracht. Im Anschluss findet das Bedampfen der Probe mit einer 50 nm dicken Goldschicht über einen thermischen Verdampfer und mit einer Aufdampftrate von 0.2 nm s^{-1} statt.

Schritt ⑥: Die beschichtete Probe wird für 30 min in eine wässrige 5 mM 4-Nitrothiophenol-Lösung getaucht und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Anstelle des 4-Nitrothiophenols wird auch eine wässrige 5 mM 1,4-Benzoldithiol-Lösung oder eine Lösung aus einer wässrigen 1 mM 5,6-Carboxyrhodamin-Lösung und einer wässrigen 1%-igen (m-%) Polyethylenglykolmethyletherthiol-Lösung verwendet.

Schritt ⑦: Die Probe wird erneut unter vermindertem Druck ($p = 10^{-5}\text{ mbar}$) mit einer 50 nm dicken Goldschicht über thermisches Verdampfen mit einer Aufdampftrate von 0.2 nm s^{-1} beschichtet.

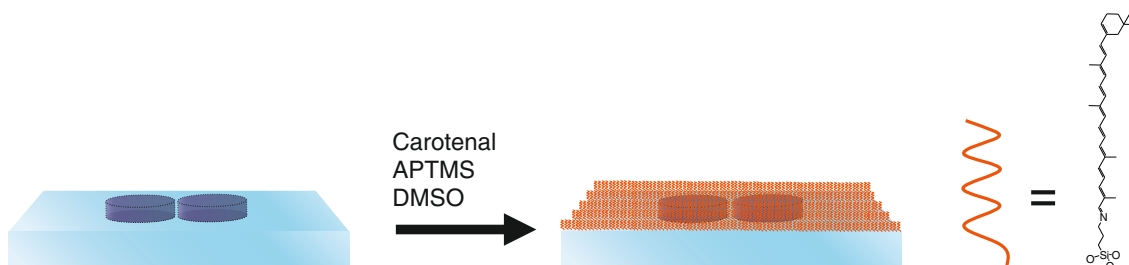
Schritt ⑧: Im warmen Bad aus Aceton wird der verbleibende PMMA/MA-Lack von dem Substrat gelöst, sodass nur die Goldstrukturen bei den belichteten Lackbereichen zurückbleiben.

3.2.7 Siliziumnanoantennen-Dimere (SiNA)

Die Nanofabrikation der Siliziumnanoantennen-Dimere (SiNA) erfolgte durch Javier Cambiasso aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefan A. Maier am Imperial College in London. Die Saphirsubstrate mit einer 500 nm dicken Siliziumschicht wurden von University Wafer bezogen. Durch reaktives Ionenätzen mit Schwefelhexafluorid (SF_6) als Ätzgas wurde die Dicke der Siliziumschicht auf 150 nm reduziert. Der Teilchenstrom des chemischen Ätzgases (SF_6) wurde auf 12 sccm eingestellt und das physikalische Ätzgas (Ar, Argon) auf 3 sccm bei einem Druck $p < 0.2$ Torr. Die Radiowellleistung betrug $P = 200$ W. Im Anschluss wurde eine Schicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) auf die Probe aufgebracht und anschließend mittels Elektronenstrahlolithographie bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 20$ kV strukturiert. Der Arbeitsabstand betrug 10 mm und die verwendete Apertur 10 μm im Durchmesser. Zur Belichtung des PMMA-Lackes wurde eine Dosis von $\rho = 150 \mu\text{C cm}^{-2}$ verwendet. Die Probe wurde in einer Lösung aus Methylisobutylketon und 2-Propanol (3:1) entwickelt. Durch thermisches Verdampfen wurde eine 20 nm dicke Chromschicht aufgebracht. Der Lift-Off wurde im Anschluss in Aceton durchgeführt. Unter den gleichen Bedingungen wie am Anfang zur Reduzierung der Dicke der Siliziumschicht wurde die Probe erneut geätzt, um die Siliziumnanoantennen-Dimere herzustellen. Durch Ätzen der Chromschicht und Reinigen in Peroxomonoschwefelsäure wurde die Probe von allen Rückständen befreit.

3.2.8 Molekulare Funktionalisierung von Siliziumnanoantennen-Dimeren

Die mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellten Siliziumnanoantennen-Dimere (SiNA) auf einem Saphirglassubstrat werden zunächst drei Mal in Peroxomonoschwefelsäure gereinigt. Zwischendurch wird die Probe mit destilliertem Wasser gespült und unter einen Stickstoffstrom getrocknet. Im Anschluss wird die Probe für 4.5 h oder 9 h in eine Lösung aus 6 mM trans- β -Apo-8'-Carotenal und 5.8 mM (3-Aminopropyl)trimethoxysilan in vorgetrocknetem Dimethylsulfoxid (DMSO) gegeben. Nach der Inkubation wird die Probe gründlich mit Ethanol gespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet (vgl. Schema 3.5).



Schema 3.5: Schematische Darstellung der molekularen Funktionalisierung von Siliziumnanoantennen-Dimeren auf einem Saphirsubstrat mit trans- β -Apo-8'-Carotenal (Carotenal) und (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) in vorgetrocknetem Dimethylsulfoxid (DMSO).

3.3 UV/Vis-Extinktionsspektroskopie

Die Streu- und Absorptionseigenschaften von kolloidalen Systemen wurde mittels UV/Vis-Extinktionsspektroskopie bestimmt. Die Extinktion ist dabei die Superposition aus Absorption und Streuung. Für Moleküle ist die Streuwahrscheinlichkeit im Vergleich zur Absorption klein, sodass sie vernachlässigt werden kann. Weswegen in diesem Fall von UV/Vis-Absorptionsspektroskopie gesprochen wird. Bei der Methode wird die wellenlängenabhängige Transmission durch eine Probe im Vergleich zu einer Referenz bestimmt. Über das Lambert-Beersche Gesetz ergibt sich die Extinktion (E) daraus wie folgt:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = E = \epsilon \cdot c \cdot d. \quad (3.1)$$

Mit I_0 der Intensität des einfallenden Lichtes bzw. nach der Transmission durch die Referenzprobe, I der Intensität des transmittierten Lichtes durch die Probe, ϵ dem molaren Extinktionskoeffizienten und d der Wegstrecke des Lichtes durch die Probe.

Die Extinktions- und Absorptionsspektren der kolloidalen und molekularen Systeme werden in Polystyrol-Küvetten mit einer Schichtdicke von $d = 10$ mm aufgenommen. Als Referenzprobe wird jeweils das verwendete Lösungsmittel in der selben Küvetten verwendet. Alle Spektren werden mit einem Jasco V-630-Spektrometer aufgezeichnet.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopen (TEM, *transmission electron microscopy*) können nanoskopische Strukturen aufgelöst werden. Dabei wird die Wechselwirkung der beschleunigten Elektronen mit der Materie ausgenutzt. Im Speziellen wird eine Elektronenquelle benötigt (wie zB. eine Wolfram- oder Lanthanhexabromidkathode), dessen ausgesendete Elektronen über eine angelegte Beschleunigungsspannung (U_B) im elektrischen Feld beschleunigt werden. Über Kondensatoren wird der Strahl so fokussiert, dass die Probe von einem gleichmäßigen parallelen Elektronenstrahl durchleuchtet wird. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe in Form von inelastischen und elastischen Stößen verlieren die Elektronen an kinetischer Energie und/oder werden abgelenkt. Je höher die kristalline Ordnung der zu untersuchenden Probe bzw. je dicker die Probe, desto stärker werden die Elektronen gestreut. Über eine Kontrastblende werden die gestreuten Elektronen nach dem Transmittieren durch die Probe herausgefiltert. Über eine CCD-Kamera wird die orts aufgelöste Intensitätsverteilung der detektierten Elektronen in Form eines Graustufenbildes dargestellt. Auf diese Weise können amorphe Materialien wie beispielsweise Silikapartikel mit geringem Kontrast von kristallinen Strukturen wie beispielsweise Goldnanopartikel mit hohem Kontrast unterschieden werden.

Für die elektronenmikroskopische Charakterisierung wurde ein Transmissions-elektronenmikroskop der Marke Zeiss EM 910 mit einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 80-120$ kV verwendet. Des Weiteren wurden einige Nanopartikel am ICAN der Universität Duisburg-Essen (ICAN, *Interdisciplinary Center for Analytics on the Nanoscale*) an einem JEOL JEM-2200FS untersucht.

3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Als zweite elektronenmikroskopische Charakterisierungsmethode der Nanostrukturen wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Neben den Wolfram- und Lanthanhexabromidkathoden werden auch Feldemitterkathoden als Elektronenquelle verwendet und die anliegende Beschleunigungsspannung ist mit $U_B = 0.5\text{--}30\text{ kV}$ geringer. Die beschleunigten Elektronen werden über Kondensatoren auf die Probe fokussiert. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie können unterschiedliche Prozesse auftreten wie beispielsweise die Rückstreuung von Elektronen, Erzeugung von Sekundärelektronen und die Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung, die unterschiedliche Informationen über die Probe liefern. In den meisten Fällen werden die Sekundärelektronen detektiert. Durch Abrastern der Probe kann so ein Abbild der Probe erzeugt werden. Nichtleitende Materialien zeigen lokale elektrostatische Aufladungen, welches den Kontrast der Abbildung verschlechtert.

Es wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Marke Jeol JSM 7500F zur Charakterisierung der Nanostrukturen bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 10\text{--}30\text{ kV}$ verwendet. Im Fall einer nichtleitenden Probe wurde die Probe mit einer 3 nm dicken Platinschicht oder mit einem leitfähigen Lack (AR-PC 5000/90.2 von Allresist) beschichtet. Zur Verbesserung der Bildqualität wurde in einigen der TEM- und REM-Aufnahmen der Kontrast mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramm (IrfanView) erweitert.

3.6 Fluoreszenzmikroskopie

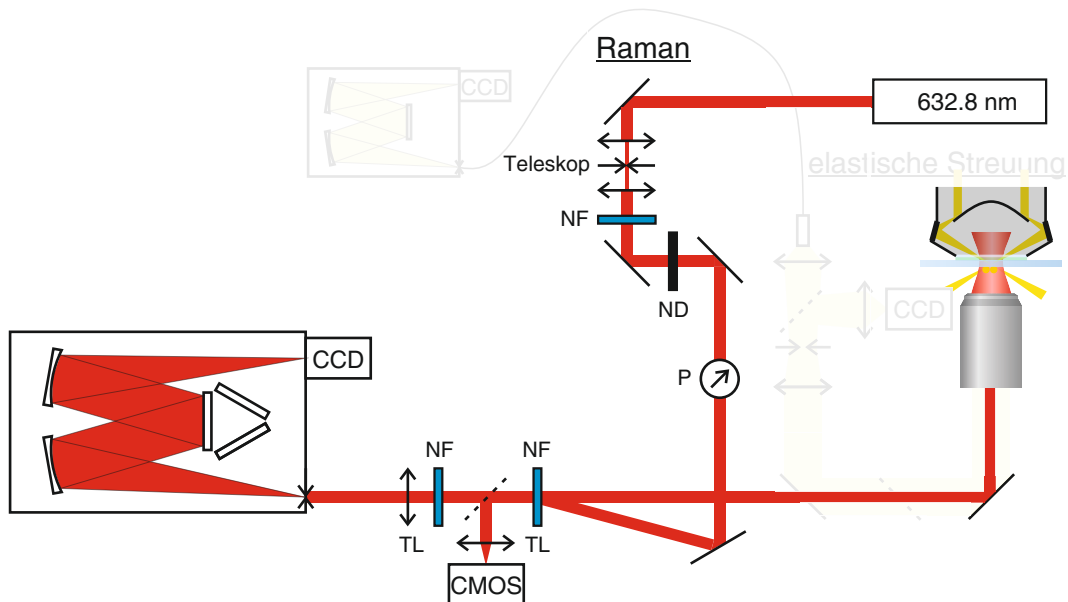
Für die fluoreszenzmikroskopischen Charakterisierung wird ein hausintern modifiziertes Witec Alpha 300 R Mikroskop verwendet. Als Lichtquelle wird eine Wolframlampe eingesetzt, dessen ausgestrahltes Licht über einen Kantenfilter und einem dichroidischen Strahlteiler über ein Objektiv (50x, NA 0.75, Zeiss) auf die Probe fokussiert wird. Dabei transmittiert nur ein schmalbandiger Spektralbereich bei $\lambda_{An.} = 488\text{ nm}$. Das elastisch und inelastisch gestreute Licht wird in Rückstreuung erneut vom Objektiv gesammelt und das elastisch gestreute Licht beim Strahlteiler herausgefiltert. Über eine EMCCD-Kamera (Zeiss AxioCam CM1) wird die inelastische Streuintensität als Graustufenbild orts aufgelöst visualisiert. Die Datenanalyse der Graustufenbilder erfolgte mit dem Bildbearbeitungsprogramm (ImageJ).

3.7 Korrelative Einzelpartikel-Streuspektroskopie

Zur Charakterisierung der elastischen und inelastischen Streuspektren der Nanostrukturen, im Speziellen den Raman-Streuspektren, wurde ein Freistrahlaufbau mit inversem Mikroskop (Eclipse Ti-S, Nikon) verwendet. Über die beiden unterschiedlichen optischen Wege, die im Folgenden einzeln beschrieben werden, können die Nanostrukturen korrelativ untersucht werden.

3.7.1 Raman-Spektroskopie

Der erste optische Weg stellt den Raman-Kanal dar (s. Schema 3.6). Zur Anregung der zu untersuchenden Probe wird die 632.8 nm Linie eines HeNe-Lasers verwendet. Der Strahl wird anschließend über ein Teleskop von 0.7 mm auf 8 mm aufgeweitet und das Strahlprofil über einen Ortsfrequenzfilter – einer 50 μm Lochblende in der Brennebene des Teleskopes – gereinigt. Am Ausgang des Teleskopes befindet sich ein Kerbfilter (NF, *notch filter*) der die Plasmalinen der HeNe-Lasers herausfiltert und nur die 632.8 nm Linie transmittieren kann. Über einen optionalen Neutraldichtefilter (ND) kann die Laserleistung um einen bestimmten Prozentsatz (60% der Ausgangsleistung) reduziert werden. Die Feinjustage der gewünschten Laserleistung erfolgt über den Polarisator (P). Beim Auftreffen im spitzen Winkel auf den Kerbfilter (NF) wird das Laserlicht zunächst reflektiert und somit in das inverse Mikroskop eingekoppelt. Über ein Objektiv (Nikon 100x Plan Achromat NA 0.9) wird der Laserstrahl auf die Probe fokussiert und das Streulicht in Rückstreuung über das gleiche Objektiv wieder gesammelt. Das elastische Streulicht wird über zwei Kerbfilter (NF) blockiert. Die spektrale Auflösung des inelastischen Streulichtes erfolgt im Spektrometer (iHR 550, Horiba) mit einem 600 Strich/mm-Gitter und wird anschließend mit Hilfe einer CCD-Kamera (Synapse, Horiba) detektiert. Für polarisationsaufgelöste Raman-Messungen wird eine $\lambda/2$ -Platte in den Strahlengang vor dem Objektiv positioniert. Durch die $\lambda/2$ -Platte kann die Polarisation des Lasers in der Probenebene um einen definierten Winkel gedreht werden. Bei der Charakterisierung mit anisotropen Nanostrukturen wie den Goldnanoantennen-Dimeren oder den Siliziumnanoantennen-Dimeren ist die Polarisation des Lasers immer parallel zur Dimerachse ausgerichtet, sofern es nicht anders beschrieben wird. Die genaue Positionierung der Probe erfolgte über ein Dunkelfeldaufnahme mit abgeschwächtem Laserstrahl durch Verfahren des xy-Tisches, welches mit der CMOS-Kamera aufgenommen wird.



Schema 3.6: Darstellung des Strahlenganges für die Raman-spektroskopische Charakterisierung einzelner maßgeschneiderter Nanostrukturen. (NF, Kerbfilter; ND, Neutraldichtefilter; P, Polarisator; TL, Tubulinse; CMOS, CMOS-Kamera; CCD, CCD-Kamera). Entnommen aus [57].

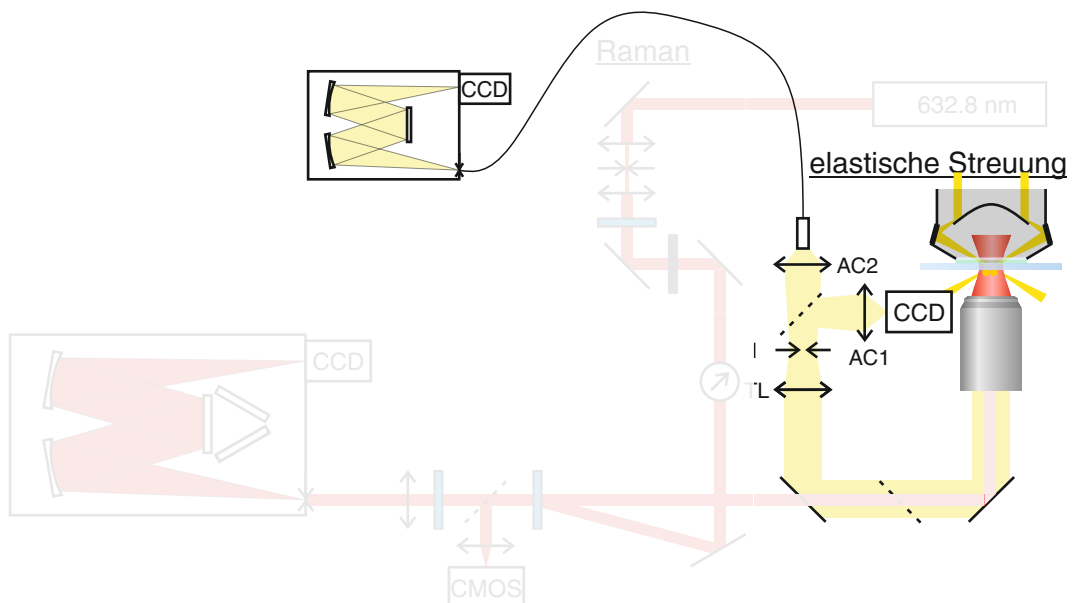
Neben dem hier beschriebenen Aufbau wurden ebenfalls zwei kommerzielle Raman-Aufbauten verwendet. Für die Raman-spektroskopische Charakterisierung bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 488 \text{ nm}$ und $\lambda_{An.} = 785 \text{ nm}$ wurde ein Raman-Mikroskop von Bruker verwendet (Bruker Senterra). Des Weiteren wurden Raman-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 632.8 \text{ nm}$ mit einem Raman-Mikroskop der Firma Witec aufgenommen (Witec Alpha 300 R). Sofern es nicht weiter spezifiziert wird, ist der Freistrahlaufbau verwendet worden.

3.7.2 Elastische Streuspektroskopie

Für die Charakterisierung der elastischen Streuspektren der Nanostrukturen wird die Probe mit Hilfe einer Wolfram-Halogenlampe ($P_{Lampe} = 100 \text{ W}$) über einen Öl-Immersions-Dunkelfeldkondensor (NA 1.20-1.43) von der Rückseite der Probe bestrahlt (s. Schema 3.7). Das Streulicht wird in Vorwärtsstreuung von einem Objektiv (100x Plan Achromat NA 0.9) gesammelt und gelangt über eine Tubuslinse (TL) zur Irisblende (I). Durch Einstellen der Irisblende kann der gewünschte Messbereich ausgewählt werden. Die Bildgebung erfolgt dabei durch Ablenken des Strahlenganges mit Hilfe eines Spiegels (gestrichelte Linie) über eine CCD-Kamera (CCD). Alternativ wird das Streulicht über eine Achromat-Linse (AC2) in eine Glasfaser eingekoppelt und zum Spektrometer (QE Pro, Ocean Optics) geleitet. Das spektral-aufgelöste Streulicht wird im Anschluss von einer CCD-Kamera (CCD) detektiert.

Notwendige Voraussetzung für die Charakterisierung der Streuspektren mit Hilfe dieses Aufbaus ist ein transparentes Substrat. In dieser Arbeit wird als Substrat Kalk-Natron-Glas und Saphirglas verwendet. Die Streuintensitäten (I_{NS}) der untersuchten Nanostrukturen (NS) können durch folgende Gleichung erhalten werden:

$$I_{NS} = \frac{I_{Probe} - I_{Hintergrund}}{I_{Lampe, norm.}} \quad (3.2)$$



Schema 3.7: Darstellung des Strahlenganges für die Charakterisierung der elastischen Streuspektren einzelner maßgeschneiderter Nanostrukturen. (TL, Tubuslinse; I, Irisblende; AC, Achromat-Linse; CCD, CCD-Kamera). Entnommen aus [57].

Mit I_{Probe} der Streuintensität der untersuchten Probe, $I_{\text{Hintergrund}}$ der Streuintensität des Hintergrundes und $I_{\text{Lampe, norm.}}$ der Intensität des normierten Lampenspektrums. Alle Spektren wurden dabei mit der gleichen Lichtintensität ($T=4097\text{ K}$, Wiensches Verschiebungsgesetz) aufgenommen.

4 Verfolgung einer Hydrid-reduzierten Reaktion auf Goldnanosternen mittels SERS

4.1 Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Morphologie von bifunktionalen Goldnanosternen (AuNS) auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Dazu wird die heterogen katalysierte Hydrid-Reduktion von 4-Nitrothiophenol betrachtet. Die Bifunktionalität der Goldnanosterne begründet sich in der hohen plasmonischen und katalytischen Aktivität der Nanopartikel. Es werden unterschiedlich geformte AuNS hergestellt und als Katalysator für die Hydrid-reduzierte Modellreaktion von 4-Nitrothiophenol (NTP) zu 4-Aminothiophenol (ATP) eingesetzt. Die zeitliche Auflösung des Reaktionsverlaufs erfolgt mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS, *surface enhanced Raman spectroscopy*).

In vielen Publikationen wird die Hydrid-reduzierte Modellreaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie über die unterschiedlichen Absorptionsmaxima der beiden Spezies verfolgt.^[58–60] Die Reaktion findet an der Grenzfläche von Lösung und Metalloberfläche statt. Für mechanistische Studien werden daher oberflächensensitive Charakterisierungsmethoden benötigt, die Aufschluss über die molekulare Struktur geben. Die Raman-Spektroskopie eignet sich zur Verfolgung von molekularen Veränderungen bei Reaktionen. Die geringe Sensitivität kann über SERS durch die Verwendung von plasmonisch aktiven Nanopartikeln überwunden werden.^[61] Plasmonisch aktive Goldnanostrukturen sind dabei die am häufigsten genutzten Substrate, jedoch sind katalytisch aktive Goldnanopartikel – typischerweise mit einem Durchmesser $d < 10\text{ nm}$ – aufgrund des kleinen Streuquerschnitts nicht SERS-aktiv.^[62] Um oberflächenverstärkte Methoden verwenden zu können, ist es notwendig lokale elektrische Felderhöhungen auf der Partikeloberfläche anregen zu können, wie beispielsweise Nanopartikel mit Zacken oder Assemblate aus mehreren Partikeln.^[63,64] Eine Möglichkeit der Reaktionsverfolgung der Modellreaktion von NTP zu ATP auf einer bifunktionalen Goldnanostruktur wurde von Xie *et al.* publiziert. Die Goldsatellitenpartikel mit einem Durchmesser von $d = 5\text{ nm}$ sind katalytisch aktiv, wohingegen das Assemblat aus Goldkernpartikel ($d = 80\text{ nm}$) und den Satellitenpartikeln das plasmonisch aktive Substrat zur Reaktionsverfolgung mittels SERS bilden.^[65] Im Vergleich zu diesen sehr aufwendig herzustellenden Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln können Goldnanosterne auf einfache Art und Weise in großen Mengen hergestellt werden.^[66,67] Zum einen sind die Zacken der Nanosterne vergleichsweise klein ($< 10\text{ nm}$) und damit katalytisch aktiv. Zum anderen entstehen an den Zacken die höchsten elektrischen Feldverstärkungen,^[68] sodass sich die Goldnanosterne ideal für die Reaktionsverfolgung von Gold-katalysierter Reaktionen mittels SERS eignen.

In einer Studie einer anderen Arbeitsgruppe wurde berichtet, dass keine Hydrid-reduzierte Reaktion von NTP zu ATP auf AuNS zu beobachten sei.^[69] Sehr wohl aber die Reduktion von den Derivaten 4-Nitrophenol und 4-Nitroanilin. Die Reaktionsverfolgung erfolgte mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie. Es konnte vermutlich keine Reduktion von NTP festgestellt werden, da NTP eine stabile selbst-assemblierte Monolage auf den Goldnanosternen ausbildet und nach der Reaktion nicht desorbiert. Damit ist die Anzahl des gelösten NTP wesentlich größer als des adsorbierten NTP, sodass bei einer Reaktion des adsorbierten NTP keine Änderung im Absorptionsspektrum detektiert werden konnte.

Unter Verwendung einer oberflächensensitiven Charakterisierungsmethode – wie in diesem Falle SERS – kann diese auf der Oberfläche statt findende Reduktion verfolgt werden. Während der Reaktionsverfolgung erfolgt keine Desorption des Produktes noch adsorbiert neues Edukt, sodass über das relative Verhältnisse der integrierten Raman-Intensitäten aus Produkt und Edukt der Reaktionsfortschritt ermittelt werden kann. Das gesamte NTP ist zu Beginn der Reaktion über eine Schwefel-Gold-Bindung kovalent an die AuNS gebunden. Diese Bindung bleibt während und nach der Reaktion bestehen und verhindert eine Desorption des Produktes.

4.2 Charakterisierung von Goldnanosternen

Die verwendeten Goldnanosterne (AuNS) wurden wie in Kap.3.2.3 hergestellt. Zur Synthese von AuNS mit unterschiedlicher Morphologie wurde während der Synthese die Konzentration von Kaliumiodid ($[KI] = 1 \text{ nM}$, 5 nM , 10 nM) variiert. Die normierten Extinktionsspektren der entsprechenden AuNS sind in Abb.4.1 zu sehen. Durch die relativ breiten und im roten Spektralbereich liegen Extinktionsmaxima eignen sich alle drei Proben als plasmonisch aktives Substrat für die Anregung bei einer Laserwellenlänge von $\lambda_{An.} = 632.8 \text{ nm}$. Die Extinktionsmaxima der AuNS erfährt eine Blauverschiebung mit zunehmender Kaliumiodidkonzentration (s. Abb.4.1). Die Blauverschiebung der AuNS kann aus einer geringeren Anzahl an Zacken als auch aus kürzeren runderen Zacken resultieren. Ohne weitere bildgebende Analysemethoden ist jedoch keine eindeutige Aussage über die unterschiedliche Morphologie möglich. Zur weiteren Analyse der Morphologie der AuNS wurden

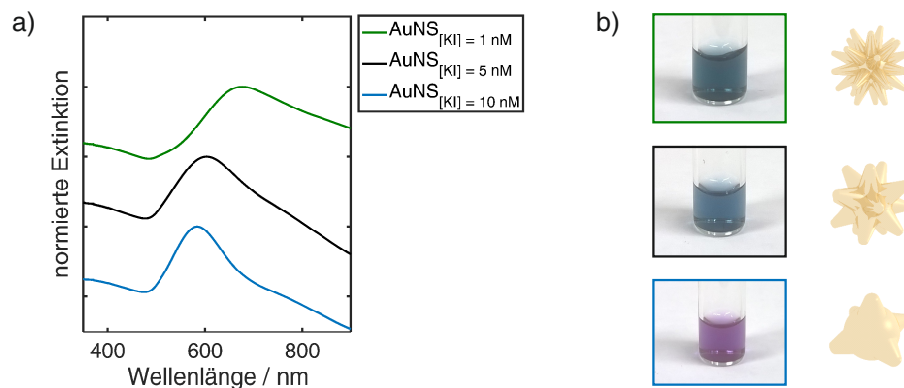


Abb. 4.1: a) Normierte Extinktionsspektren von AuNS nach der Synthese. Während der Herstellung wurden unterschiedliche Konzentrationen an Kaliumiodid hinzugefügt ($[KI] = 1 \text{ nM}$, 5 nM , 10 nM). b) Lichtbilder der kolloidalen AuNS mit schematischen Repräsentationen der Morphologie.

die Partikel mittels REM und TEM charakterisiert (s. Abb.4.2). Je höher die Konzentration des Kaliumiodids während der Synthese ist, desto weniger Goldzacken wachsen auf dem Keimnanopartikel auf und desto breiter und runder sind die Zacken.

Neben der Morphologie der AuNS die mittels elektronenmikroskopischen Methoden analysiert

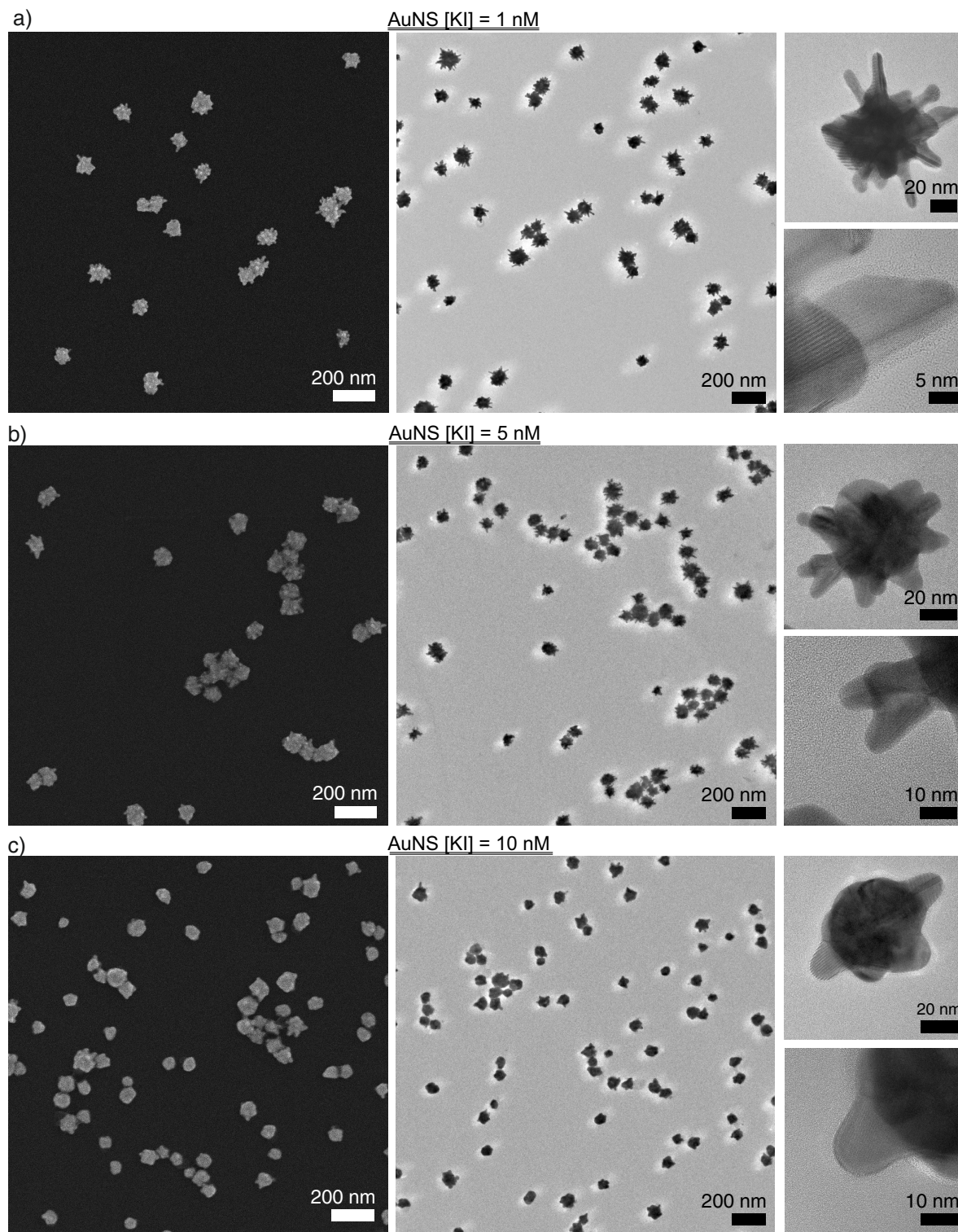


Abb. 4.2: Spalte links: REM-Aufnahmen von Goldnanosternen. Spalte Mitte und rechts: TEM-Aufnahmen von Goldnanosternen, bei denen während der Synthese unterschiedliche viel Kaliumiodid eingesetzt worden ist. a) AuNS_{[KI] = 1 nM}, b) AuNS_{[KI] = 5 nM}, c) AuNS_{[KI] = 10 nM}.

werden konnte, ist die kristalline Zusammensetzung an der Oberfläche der AuNS von besonderem Interesse, da diese die katalytische Aktivität der AuNS bestimmt.^[70,71] Um mögliche Unterschiede in der kristallinen Oberflächenbeschaffenheit zu detektieren, sind die AuNS mittels Pulver-Röntgenbeugungsspektroskopie (XRD, *X-ray powder diffraction*) charakterisiert worden. Die dazugehörigen XRD-Spektren sind in Abb. 4.3 dargestellt. Alle Spektren zeigen die zu erwartenden Reflexe der (111)-, (200)-, (220)- und (311)-Kristallebenen und aufgrund des geringen Oberflächenatom zu Volumenatomverhältnis keine offensichtlichen Unterschiede in den Reflexintensitäten. Daher wurden zur weiteren Analyse das Flächenverhältnisse des (311)-Reflexe zur Gesamtfläche der Reflexe gebildet, da gerade die Kristallflächen höherer Ordnung maßgeblich die katalytische Aktivität der AuNS bestimmen. In Tabelle 4.1 sind die Flächenverhältnisse der drei AuNS-Proben zusammengefasst. Die Reflexe wurden hierbei mit einem Lorentz-Profil angenähert. Das Flächenverhältnis nimmt im Rahmen der Messgenauigkeit signifikant ab je höher die Kaliumiodidkonzentration während der Synthese der AuNS war. Daraus lässt sich schließen, dass die AuNS bei denen wenig Kaliumiodid eingesetzt wurde, mehr Kristallfacetten mit höherer Ordnung besitzen. Es kommt dabei während der Synthese zu zwei Prozessen durch die weniger und rundere Zacken auf den AuNS entstehen. Zum einen passivieren die adsorbierten Iodidionen die Oberfläche, da diese eine hohe Oberflächenaffinität zu (111)-Goldoberflächen haben,^[70,72,73] sodass das Aufwachsen von Zacken behindert wird. Zum anderen bilden die Iodidionen mit den Silberionen ein schwerlösliches Salz, wodurch die Konzentration der Silberionen reduziert wird und somit auch das Facetten-abhängige Wachstum. Denn durch Unterpotentialabscheidung der Silberionen entsteht eine Silberschicht bevorzugt auf den (110)-Kristallebenen, wodurch das Wachstum entlang dieser Ebene verlangsamt wird.^[74]

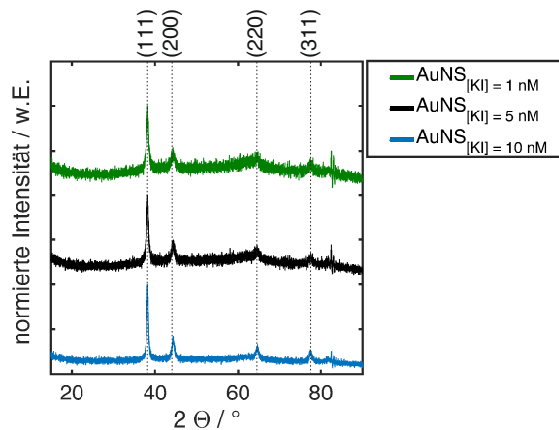


Abb. 4.3: Normierte Pulver-Röntgenbeugungsspektren (XRD-Spektren) von AuNS, die mit unterschiedlichen Kaliumiodidkonzentrationen ($[KI] = 1 \text{ nM}$, 5 nM , 10 nM) hergestellt wurden.

Tab. 4.1: Flächenverhältnisse der drei unterschiedlichen AuNS-Proben bezogen auf die Gesamtfläche der vier Reflexe. Die Flächen wurden nach Basislinienkorrektur mit einem Lorentz-Profil angenähert und anschließend die Fläche der Funktion bestimmt.

	$A_{(311)} / A_{\text{Ges}}$
AuNS _{[KI] = 1 nM}	0.12 ± 0.01
AuNS _{[KI] = 5 nM}	0.103 ± 0.008
AuNS _{[KI] = 10 nM}	0.098 ± 0.003

Die Variation der Kaliumiodidkonzentration kann auch weitere Einflüsse auf die Wachstumsrate haben. Der genaue Wachstumsmechanismus kann an dieser Stelle nicht aufgeklärt werden und ist nicht Gegenstand der Arbeit.

Die röntgenbeugungsspektroskopische und elektronenmikroskopische Charakterisierung der AuNS konnten einen eindeutigen Nachweis für die unterschiedliche Morphologie als auch kristalline Zusammensetzung der AuNS liefern. Außerdem geht aus den Extinktionsspektren hervor, dass sich die AuNS sehr gut als plasmonisch aktives Substrat bei der verwendeten Anregungswellenlänge eignen. Damit stellen die hergestellten AuNS die idealen Partikel dar, um den Einfluss der nanoskopischen Morphologie auf die katalytische Aktivität der Partikel anhand einer Modellreaktion mittels SERS zu verfolgen.

4.3 Zeitaufgelöste Raman-spektroskopische Verfolgung

Im Anschluss an die nasschemische Synthese der AuNS unterschiedlicher Morphologie wurden je 2 mL des Kolloids (OD: 2) mit 10 μL einer wässrigen 5 mM 4-Nitrothiophenol-Lösung für 12 h bei 4°C inkubiert, um eine selbst-assemblierte Monolage der Moleküle auszubilden. Die nicht gebundenen Moleküle wurden durch Zentrifugieren vom Kolloid getrennt (10 min, 380 g).

Zum Starten der chemischen Reduktion wurden 50 μL der funktionalisierten AuNS mit 50 μL einer wässrigen 20 mM Natriumborhydrid-Lösung gemischt. Die Natriumborhydrid-Lösung wurde zuvor in einer wässrigen 5 mM Natriumhydroxid-Lösung angesetzt. Der pH-Wert der Suspension beim Start der Reaktion betrug damit 11.4. Zur Detektion der Raman-Spektren wurde der Freistrahlaufbau (s. Kap. 3.7.1) verwendet. Die Fokussierung des Laserstrahls von unten in die Probe und die Sammlung der Streustrahlung erneut durch das Objektiv ermöglicht das Aufnehmen der Raman-Spektren ohne den störenden Einfluss des gebildeten molekularen Wasserstoffs während der Reaktion. Weiterhin wurde die Probe mit Hilfe eines Magnetührstabes permanent vermengt, sodass es zu keinen lokalen Temperaturerhöhungen durch die Bestrahlung des Lasers kommen konnte. Zudem wurde auf diese Weise der Einfluss von möglichen photokatalytischen Reaktionen minimiert. Alle Reaktionen sind bei einem konstanten pH-Wert sowie konstanter Temperatur und Druck ($T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1011\text{ mbar}$) durchgeführt worden. Die Aufnahme der Spektren erfolgte ab der Zugabe des Natriumborhydrides.

In Abb. 4.4 sind beispielhaft die Raman-Spektren der $\text{AuNS}_{[\text{KI}] = 5\text{ nM}}$ -Probe der zeitaufgelösten Raman-spektroskopischen Reaktionsverfolgung für verschiedene Zeitpunkte der Reaktion gezeigt. Vergleichend dargestellt sind die aus DFT-Berechnungen erhaltenden Raman-Spektren von NTP und ATP. Die Raman-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340\text{ cm}^{-1}$ kann der symmetrischen Nitrovalenzschwingung zugeordnet werden, dessen Intensität sich aufgrund der chemischen Reduktion zur Aminospezies sukzessive verringert. Die Intensität der Raman-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1080\text{ cm}^{-1}$ zeigt hingegen keine Veränderung, da diese aus einer kombinierten Valenzschwingung der C-S- und C-C-Einheiten resultiert und für das Edukt und Produkt auftritt. Die im Folgenden ausschließlich betrachteten Raman-Banden zwischen $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ können einer C=C Valenzschwingung des Aromaten zugeordnet werden, die eine spektrale Verschiebung von $\Delta\tilde{\nu} = 25\text{ cm}^{-1}$ durch die unterschiedlichen Substituenten – der Nitro- und Aminospezies – erfährt. Dies ermöglicht die Reaktion von NTP zu ATP über

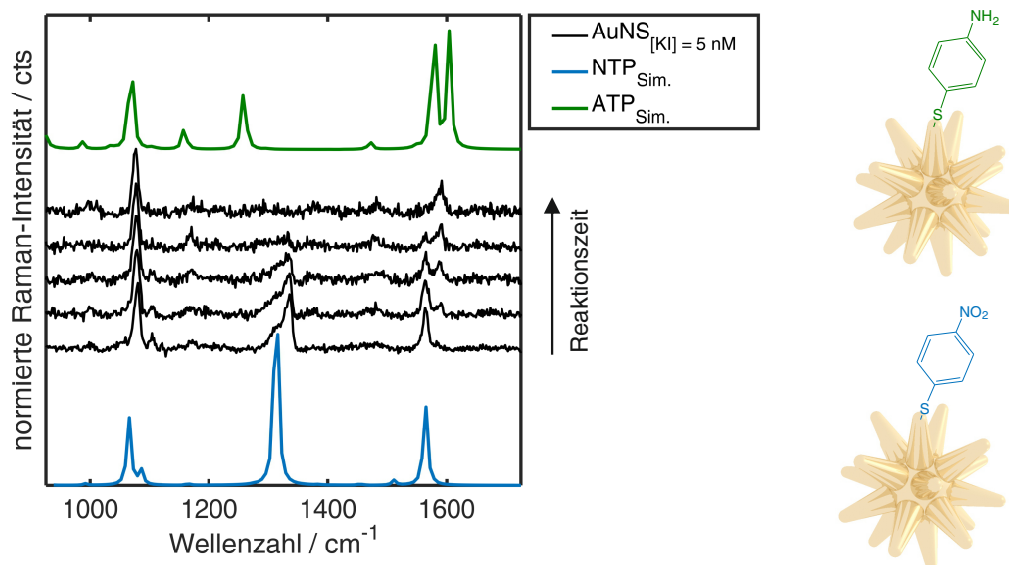


Abb. 4.4: Normierte Raman-Spektren der heterogen katalysierten Hydrid-Reduktion mittels $\text{AuNS}_{[\text{KI}]} = 5 \text{ nM}$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 12 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 2 \text{ s}$. DFT-Berechnung der Raman-Spektren von 4-Aminothiophenol ($\text{ATP}_{\text{Sim.}}$) und 4-Nitrothiophenol ($\text{NTP}_{\text{Sim.}}$) (B3LYP/6-311G++(d,p), Skalierungsfaktor 0.964).

diese beiden charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{NTP}} = 1565 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{ATP}} = 1590 \text{ cm}^{-1}$ mittels Raman-Spektroskopie zu verfolgen. Die beiden Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1590 \text{ cm}^{-1}$ für das berechnete Raman-Spektrum von ATP ($\text{ATP}_{\text{Sim.}}$), die jeweils einer kombinierten NH_2 -Biege- und Ringvalenzschwingung zuzuordnen sind, ist in den experimentellen Daten nicht spektral aufgelöst.

In Abb. 4.5 ist der zeitliche Verlauf der Raman-Intensitäten des relevanten Spektralbereichs gezeigt. Aus Darstellungsgründen wurde nur der zeitliche Bereich dargestellt, in dem eine Veränderung der Raman-Intensitäten zu beobachten ist. Anhand des Farbverlaufs lässt sich qualitativ der erwartete Trend der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen. Die Reaktion verläuft auf den $\text{AuNS}_{[\text{KI}]} = 1 \text{ nM}$ schneller als auf den $\text{AuNS}_{[\text{KI}]} = 5 \text{ nM}$. Am langsamsten ist die Reaktion auf den

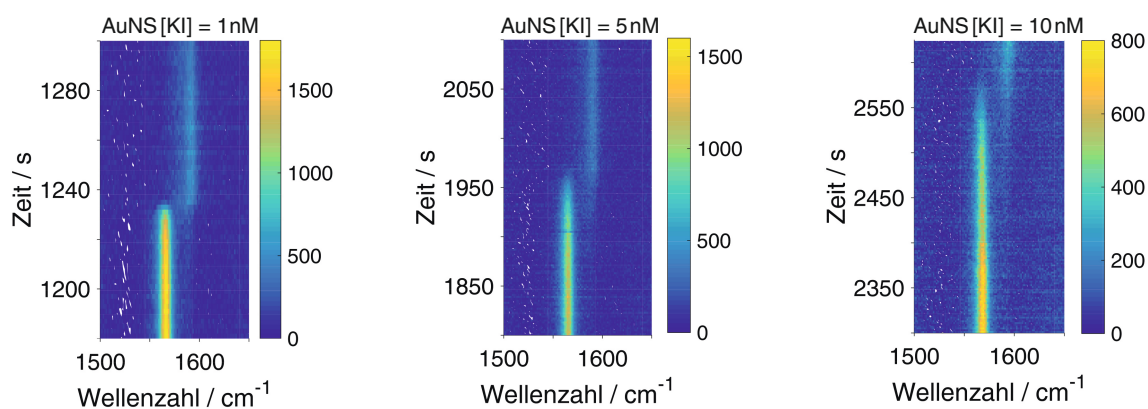


Abb. 4.5: Farbkodierte Raman-Intensitäten der absoluten Reaktionszeit in Abhängigkeit des relevanten spektralen Wellenzahlbereichs der drei unterschiedlichen AuNS Proben ($[\text{KI}] = 1 \text{ nM}$, 5 nM , 10 nM). $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 12 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 2 \text{ s}$.

AuNS_{[KI] = 10 nM}. Daraus lässt sich schließen, dass die Morphologie der AuNS einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion hat. Außerdem ist auffällig, dass die Reaktion früher startet je höher die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Nichtsdestotrotz ist die Aktivierungszeit (min. 20 min bis max. 40 min) sehr lang im Vergleich zur eigentlichen Reaktionszeit ($T_{\text{Rkt.}} \approx 1 \text{ min}$). Eine Erklärung für diese sehr lange Aktivierungszeit konnte nicht gefunden werden. Eine Vermutung ist, dass eine Aktivierung des Borhydrids an den katalytisch aktiven Zentren auf der Goldoberfläche erfolgen muss. Durch die selbst-assemblierte Monolage des NTP erfordert die Diffusion zur Oberfläche einige Zeit. Außerdem werden zur vollständigen Reduktion der Nitro- zur Aminospezies sechs Elektronen benötigt, weswegen eine relativ hohe Oberflächenkonzentration an Borhydrid benötigt wird. Die Aktivierung verläuft schneller je mehr katalytisch aktive Zentren vorhanden sind, welches die unterschiedlichen Aktivierungszeiten erklären würde.

Für eine genauere Analyse des Reaktionsverlaufs werden die beiden Raman-Banden zwischen $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1550 \text{ cm}^{-1}$ - 1600 cm^{-1} mit einem Lorentz-Profil angenähert und das relative Verhältnis der Aminospezies berechnet. Eine exemplarische Dargestellung der angenäherten Datenpunkte ist in Abb. 4.6 a) gezeigt sowie das relative Raman-Bandenflächenverhältnis der Aminospezies in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die drei unterschiedlichen AuNS in b). Es ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund des Detektionslimits nur Verhältnisse zwischen ca. 10% und 70% zur Auswertung herangezogen werden. Das Raman-Bandenflächenverhältnis (V) wurde mit folgender Gleichung berechnet $V = \frac{A_{\text{NTP}}}{A_{\text{NTP}} + a \cdot A_{\text{ATP}}}$. Mit den integrierten Raman-Intensitäten (A) der jeweiligen angenäherten Raman-Bande und dem Korrekturfaktor, ($a \approx 1.25$) der sich aus den unterschiedlichen Streuquerschnitte des Edukts und Produkts ergibt. [12] Das lineare Verhalten weist auf eine Reaktion 0. Ordnung hin. Aus den Steigungen der jeweiligen Regressionsgeraden werden folgende Geschwindigkeitskonstanten erhalten: $k_{\text{AuNS [KI] = 1 nM}} = -0.044 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{AuNS [KI] = 5 nM}} = -0.016 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{AuNS [KI] = 10 nM}} = -0.009 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}$. Aus den Geschwindigkeitskonstanten geht hervor, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa verdoppelt unter der Verwendung der unterschiedlichen AuNS (AuNS_{[KI] = 1 nM} zu AuNS_{[KI] = 5 nM}

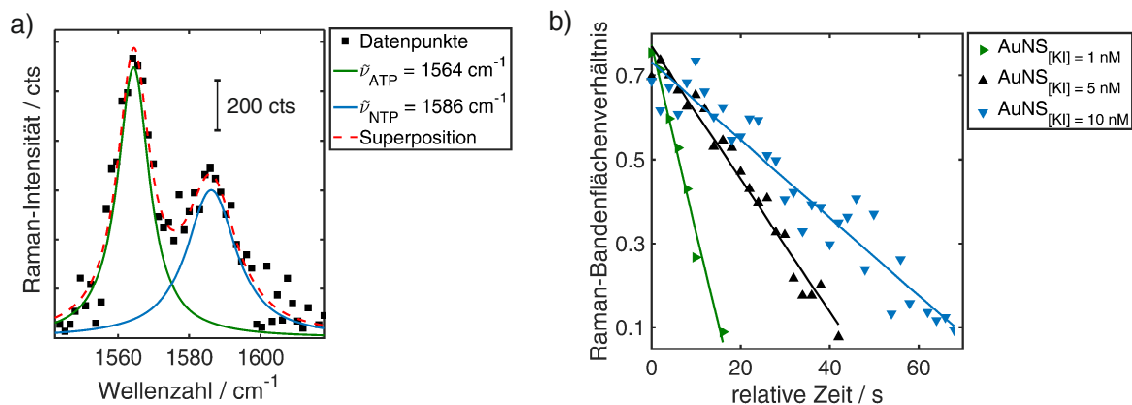


Abb. 4.6: a) Datenpunkte der Raman-Intensitäten eines Zeitpunktes während der katalytischen Reduktion mit den eingezeichneten angenäherten Lorentz-Profilen für die Nitro- und Aminospezies sowie deren Superposition. b) Relatives Raman-Bandenflächenverhältnis der Nitrospezies für die unterschiedlichen AuNS Proben. Berechnet mit $V = \frac{A_{\text{NTP}}}{A_{\text{NTP}} + a \cdot A_{\text{ATP}}}$. Aus den Regressionsgerade ergeben sich folgende Geschwindigkeitskonstanten: $k_{\text{AuNS [KI] = 1 nM}} = -0.044 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{AuNS [KI] = 5 nM}} = -0.016 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{AuNS [KI] = 10 nM}} = -0.009 \pm 0.001 \text{ s}^{-1}$.

oder $\text{AuNS}_{[\text{KI}]=5\text{ nM}}$ zu $\text{AuNS}_{[\text{KI}]=10\text{ nM}}$. Unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen entsteht durch Hydrolyse des Borhydrids molekularer Wasserstoff, welcher ebenfalls ein starkes Reduktionsmittel ist. Dass diese Reaktion dennoch größtenteils durch das Borhydrid getrieben wird, lässt sich anhand der beobachteten Reaktionsordnung festmachen. Denn eine Reduktion durch molekularen Wasserstoff würde der Kinetik einer Reaktion 1. Ordnung folgen.^[12,75] Ein Einfluss des gebildeten Wasserstoffes auf die Reaktionskinetik ist jedoch nicht auszuschließen.

Um sicherzustellen, dass sich während der Reaktion keine Aggregate bilden, wurde jeweils die Partikelgrößenverteilungen in Suspension vor und nach der Reaktion über die Brownsche Molekularbewegung der AuNS mit Hilfe eines Nanopartikelverfolgungsaufbaues bestimmt (s. Abb. 4.7). Die Mittelwerte der hydrodynamischen Durchmesser der AuNS-Proben sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt. In allen drei Fällen ist eine leichte Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers der AuNS zu verzeichnen, welche auf die molekulare Veränderung auf der Oberfläche der AuNS und die damit verbundene Auswirkung auf die Hydrathülle zurückzuführen ist. Einzig die $\text{AuNS}_{[\text{KI}]=1\text{ nM}}$ -Probe zeigt eine leichte Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung, die auf eine geringe Aggregation der AuNS hindeuten kann.

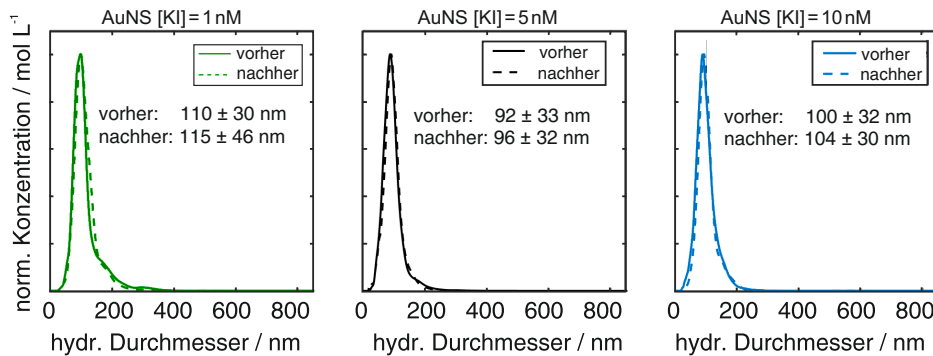


Abb. 4.7: Partikelgrößenverteilungen der drei unterschiedlichen AuNS-Proben vor (durchgezogen) und nach (gestrichelt) der katalytischen Reaktion. In den Abbildungen sind die berechneten Mittelwerte inklusive Standardabweichung angegeben. Alle Messungen wurden an einem NanoSight LM20 durchgeführt.

Des Weiteren wurden zwei unterschiedliche Negativ-Kontrollen exemplarisch mit der Probe $\text{AuNS}_{[\text{KI}]=1\text{ nM}}$ durchgeführt. Zum einen wurde getestet, ob die Reaktion auch ohne Zugabe von Natriumborhydrid abläuft. Zum anderen wurde die Reaktion in Dunkelheit und ohne dauerhafte Belichtung durch den Laser gestartet. Die farbkodierte Raman-Intensität der absoluten Reaktionszeit in Abhängigkeit der Wellenzahl inklusive repräsentativen Raman-Spektrums und eine vergrößerte Darstellung des relevanten Wellenzahlbereichs sind in Abb. 4.8 a) und b) dargestellt. Es sind keine spektralen Veränderungen zu erkennen, sodass ein Einfluss einer photokatalytischen Reaktion auf dieser Zeitskala ausgeschlossen werden kann, wie beispielsweise die Bildung von 4,4'-Dimercaptoazobenzol.^[65] Das Ergebnis der zweiten Negativ-Kontrolle (s. Abb. 4.8 c)) zeigt das Raman-Spektrum direkt bei Zugabe des Natriumborhydrids und 40 min nach der Zugabe. Die Reaktion verlief im abgedunkelten Labor ohne Bestrahlung des Lasers, welcher nur für die beiden Messungen kurz angeschaltet wurde. Aus den Spektren geht hervor, dass die Reduktion von NTP zu ATP vollständig abgelaufen ist und die Reduktion rein chemische getrieben durch das Hydrid abläuft.

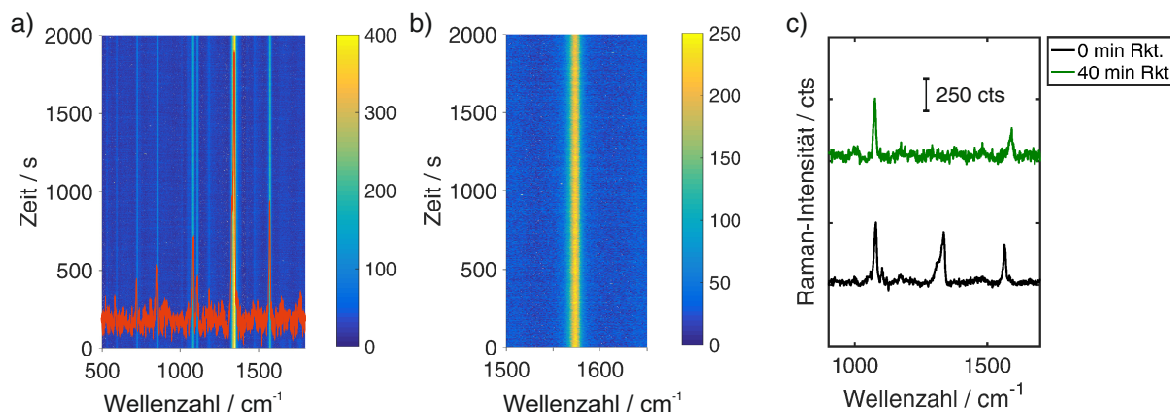
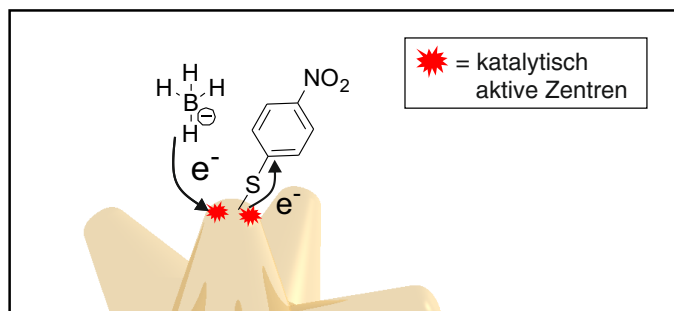


Abb. 4.8: a) und b) Farbkodierte Raman-Intensität der absoluten Reaktionszeit in Abhängigkeit der Wellenzahl mit repräsentativen Raman-Spektrum der Probe $\text{AuNS}_{[\text{KI}]} = 1 \text{ nM}$ ohne Zugabe von Natriumborhydrid. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 12 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 2 \text{ s}$. c) Raman-Spektren direkt bei Zugabe und 40 min nach Zugabe von Natriumborhydrid. Die Reaktion verlief im abgedunkelten Labor ohne Laserbestrahlung. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 12 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 2 \text{ s}$.

4.4 Analyse des Reaktionsmechanismus

Trotz der Tatsache, dass die Hydrid-reduzierte Reaktion von NTP zu ATP oft als Modellreaktion für die Katalyse auf Metallnanostrukturen herangezogen wird,^[76–78] ist der Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt. Bei einem direkten Kontakt des Katalysators mit der zu reduzierenden Nitrospezies ist der Mechanismus als direkter Elektronentransfer einfach zu verstehen.^[79,80] In dem Fall einer selbst-assemblierten Monolage von NTP über die Gold-Schwefel-Bindung auf den AuNS besteht kein direkter Kontakt zwischen Nitrospezies und Katalysator. Aber ist ein direkter Kontakt zwingend notwendig? In elektrochemischen Studien konnte durch Anlegen eines negativen Potentials NTP zu ATP ohne direkten Kontakt der Nitrospezies zur Oberfläche reduziert werden.^[81,82] Die Elektronen können entweder direkt oder über den Aromaten an die Nitrospezies übertragen werden, daher wird der folgende Mechanismus zu Erklärung vorgeschlagen (s. Schema 4.1). Die Reduktion der Nitrospezies katalysiert durch die AuNS erfolgt über einen Elektronentransfer von der Goldoberfläche über das aromatische Ringsystem zur Nitrospezies. Es konnte gezeigt werden, dass die lokalen Oberflächeneigenschaften der AuNS, wie Krümmung der Zacken oder Kristallfacetten höherer Ordnung und nicht die Partikelgröße die katalytische Aktivität der AuNS bestimmen. Die Borhydrid-Anionen werden an den Zacken der AuNS katalytisch oxidiert. Auf diese Weise entsteht ein Elektronenüberschuss an den Zacken. Die Elektronen werden anschließend über das π -System des NTPs an die Nitrospezies übertragen. Daher besitzen AuNS mit Zacken mit kleinem Krümmungsradius aufgrund der vielen katalytisch aktiven Zentren die höchste katalytische Aktivität.

Der genaue Reaktionsmechanismus ist hierbei noch nicht komplett aufgeklärt und kann über verschiedene Intermediate verlaufen. Die zeitliche Verfolgung der Reaktion mittels Raman-Spektroskopie ermöglicht es diese Intermediate durch eine spektrale Diskriminierung zwischen Edukt und Produkt zu detektieren. Aus dem Raman-Spektrum in Abb. 4.9 a) ist zu erkennen, dass während der Reaktion zwischen den beiden Raman-Banden der Nitro- und



Schema 4.1: Reaktionsmechanismus der oberflächenkatalysierten Hydrid-Reduktion von 4-Nitrothiophenol auf Goldnanosternen. An den katalytisch aktiven Zentren erfolgt ein Elektronenübertrag durch die Oxidation des Borhydrids zur Goldoberfläche. Die Elektronen gelangen anschließend über einen Elektronentransfer durch das aromatische π -System des 4-Nitrothiophenols zur Nitrospezies für die Reduktion zur Aminospezies.

Aminospezies eine weitere Bande erscheint, welche zuvor bei den Auswertungen aufgrund der sehr geringen Intensität vernachlässigt wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Raman-Banden nur in einigen wenigen Fällen überhaupt beobachtet wurde. Ein Vergleich des experimentellen Raman-Spektrums mit den berechneten Raman-Spektren für zwei mögliche Verbindungen zeigt, dass es sich wahrscheinlich bei der detektierten Raman-Bande, um die kombinierte Schwingungsmoden aus Ring- und NOHH-Valenzschwingung handelt (s. Abb. 4.9 b)). Eine Zuordnung zur Schwingungsmoden des ATPs ist eher unwahrscheinlich, da diese Mode nach vollständiger Reduktion nicht wieder detektiert werden konnte. Diese ersten Ergebnisse zeigen, dass sich dieses System zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus eignen kann. Für eine eindeutige Aufklärung müssen jedoch weitere Messungen mit höherer spektraler Auflösung erfolgen, um die entstehenden Intermediate eindeutig von dem Edukt und Produkt zu unterscheiden.

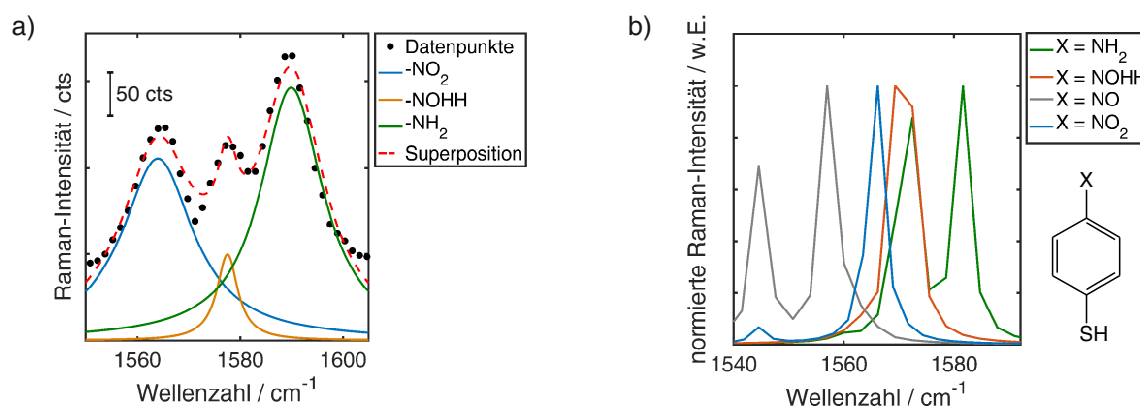


Abb. 4.9: a) Datenpunkte der Raman-Intensitäten eines Zeitpunktes während der katalytischen Reduktion mit den eingezeichneten angenäherten Lorentz-Profilen für die NO_2^- , NOHH und NH_2 -Spezies sowie deren Superposition. b) Berechnete Raman-Spektren für unterschiedlich substituiertes Thiophenol. (B3LYP/6-311G++(d,p), Skalierungsfaktor 0.964).

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Fokus dieser Studie stand die Untersuchung der morphologieabhängigen katalytischen Aktivität von Goldnanosternen (AuNS). Durch die gezielte Synthese von AuNS, die sich in der Anzahl und Form der Zacken unterscheiden, konnte anhand der Hydrid-reduzierten Modell Reaktion von 4-Nitrothiophenol zu 4-Aminothiophenol gezeigt werden, dass sich die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion signifikant für AuNS mit mehr und schmaleren Zacken erhöht. Nanoskopisch ist dies auf die größere Anzahl Kristallfacetten höherer Ordnung zurückzuführen, welches durch röntgendiffraktometrische Messungen verifiziert werden konnte. Durch die Synthese von maßgeschneiderten AuNS unterschiedlicher Morphologie lässt sich die katalytische Aktivität der Nanopartikel einstellen. In diesem System besteht kein direkter Kontakt zwischen zu reduzierender Spezies (NO_2) und dem katalytisch aktivem Substrat - den AuNS. Der Elektronentransfer erfolgt wahrscheinlich über das aromatische π -System des 4-Nitrothiophenols vom Metall zur Nitrospezies.

Es ist darauf hinzuweisen, dass bei dem pH-Wert von 11.4 keine ausschließliche Reduktion von Hydrid, sondern auch von molekularem Wasserstoff stattfinden kann, der durch die Hydrolyse des Borhydrids entsteht.^[12] Für eine vollständige kinetische Analyse der Reaktion ist es daher notwendig, pH- und temperaturabhängige Messungen durchzuführen. In einem Hochdruckreaktor unter Wasserstoffatmosphäre kann der Einfluss von molekularem Wasserstoff als Reduktionsmittel druckabhängig unabhängig vom Hydrid untersucht werden. Des Weiteren könnten weiterführende Experimente die bisher unverstandene lange Vorlaufzeit vor Reaktionsstart aufklären. Auch eine genauere Untersuchung der beobachteten Intermediate kann Aufschluss über den genauen Reaktionsmechanismus liefern, welche zum Beispiel bei geringen Eduktkonzentration für eine bessere spektrale Auflösung des Intermediats durchgeführt werden können. Für eine weitere Verifizierung des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus könnten die Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikel (s. Kap. 5) verwendet werden, bei denen die Nitrospezies des adsorbierte 4-Nitrothiophenol einmal in direktem Kontakt und einmal nicht im Kontakt mit der Metalloberfläche vorliegt.

5 Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln

5.1 Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Im folgenden Kapitel wird eine neue, schnelle und reproduzierbare Methode der elektrostatischen Assemblierung von Goldnanopartikeln zu Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP) vorgestellt. Molekular-funktionalisierte positiv geladene super-sphärische Goldnanopartikel (ssAuNP) werden dazu mit Citrat-stabilisierten negativ geladenen Goldnanopartikeln (AuNP) über attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zu AuKSP assembliert. Unter anderem werden die Einflüsse der Satellitengröße und -anzahl auf die plasmonischen Eigenschaften der AuKSP untersucht. Durch Adsorption eines zusätzlichen Raman-aktiven Moleküls auf der Oberfläche stellen die AuKSP eine vielversprechende Nanostruktur für Anwendungen in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie dar. Zum Schluss werden zwei Syntheserouten zur Assemblierung von super-sphärischen Kern- und Satellitenpartikeln zu super-sphärischen AuKSP diskutiert, die in dem einen Fall ebenfalls eine Variation des Abstandes zwischen Kern- und Satellitenpartikel ermöglicht.

Die Assemblierung von Nanopartikeln zu Kern/Satellitenpartikeln wurde in der Vergangenheit auf viele verschiedene Arten und Weisen durchgeführt. Beispielsweise wurden AuKSP über kovalente Bindungen von Alkandithiolen mit einer Substrat-assistierten Methode^[83] oder über Klick-Chemie in Suspension^[84] hergestellt. Daneben ist die gezielte Anordnung von Nanopartikeln über DNA-Stränge ein weiteres großes Forschungsfeld.^[85,86] Mit Hilfe von DNA verbrückten AuKSP konnte über die Rekonfiguration der DNA der Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel vergrößert und verkleinert werden und so ein molekular-getriebener plasmonischer Schalter hergestellt werden.^[87] Die elektrostatische Assemblierung basiert auf den attraktiven Coulomb-Wechselwirkung eines negativ und eines positiv geladenen Nanopartikels. Als negativ geladene Nanopartikel werden am häufigsten Citrat-stabilisierte Nanopartikel verwendet. Die positiv geladenen Nanopartikel können durch die Adsorption von Proteinen (BSA)^[88] oder hochverzweigten Polymeren^[89], durch Ausbildung einer amorphen Silikathülle mit terminalen Aminogruppen^[51], oder durch selbst-assemblierte Monolagen von 4-Aminothiophenol^[90] hergestellt werden. Die Nachteile dieser Methoden sind der relativ langsame Assemblierungsprozess (wenige Minuten bis Tage), die geringe plasmonische Kopplung zwischen Kern- und Satellitenpartikel sowie die aufwendige Probenpräparation. Yoon *et al.* zeigte eine starke plasmonische Kopplung in asymmetrischen AuKSP zwischen Kern- und Satellitenpartikeln, dessen Kernpartikel mit unterschiedlichen selbst-assemblierten Monolagen funktionalisiert wurde.^[91]

Ziel dieser Studie war die Entwicklung einer Syntheseroute für die reproduzierbare und

skalierbare Herstellung von AuKSP. Die AuKSP sollten zusätzlich eine starke plasmonische Kopplung für die spätere Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie zeigen. Hierfür ist eine einfache Funktionalisierung mit unterschiedlichen Raman-aktiven Molekülen von Vorteil. Für eine ideale Anpassung der plasmonischen Eigenschaften an die verwendete Anregungswellenlänge sollten die optischen Eigenschaften der AuKSP beispielsweise durch Variation der Satellitengröße kontrollierbar sein.

5.2 Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP)

Die Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikel (AuKSP) werden, wie in Kap.3.2.4 beschrieben und in Abb.5.1 a) schematisch dargestellt, synthetisiert. Im ersten Schritt (①) adsorbierten die super-sphärischen Goldnanopartikel (ssAuNP) nach und nach an die Wand des Zentrifugengefäßes. Unter den gewählten Bedingungen in ethanolischer Lösung und mit einer Natriumbromidkonzentration von $[\text{NaBr}] = 1 \text{ mM}$ wird die CTAB-Doppelschicht (CTAB, Cetyltrimethylammoniumbromid) auf den ssAuNP destabilisiert.^[92] Dies ermöglicht eine leichtere Adsorption des MUTAB (MUTAB, (11-Mercaptoundecyl)-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid) über die Thiolgruppe auf die Goldoberfläche. Die positiv geladene Trimethylammoniumgruppe erhält die positive Außenladung der ssAuNP, welches durch Zetapotentialmessungen bestätigt wurde ($\zeta_{\text{ssAuNP(CTAB)}} = 15 \pm 5 \text{ mV}$ und $\zeta_{\text{ssAuNP(MUTAB)}} = 30 \pm 5 \text{ mV}$). Die Adsorption auf den Wänden des Zentrifugationsgefäßes ermöglicht eine besonders effektive Entfernung der CTAB-Schicht und ist reversibel. Nach 12 h Inkubationszeit sind alle Nanopartikel an der Wand des Zentrifugesgefäßes adsorbiert. Durch Entfernen der ethanolischen Reaktionslösung und Zugabe von Milli-Q-Wasser desorbieren die MUTAB-funktionalisierten ssAuNP vollständig vom Zentrifugengefäß und liegen dispergiert in Wasser vor (②). Das Extinktionsspektrum der ssAuNP_{MUTAB} zeigt nur eine minimale Blauverschiebung zum Spektrum der ssAuNP_{CTAB} (s. Abb.5.1 a)), welche auf die Änderung der dielektrischen Umgebung durch die molekulare Funktionalisierung zurückzuführen ist. Die Assemblierung der negativ geladenen Citrat-stabilisierten Satellitenpartikeln ($\zeta_{\text{AuNP}} = -18 \pm 4 \text{ mV}$) und den positiv geladenen MUTAB-funktionalisierten ssAuNP erfolgt aufgrund der attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung der Partikel. Der von Yoon *et al.* experimentell ermittelte Abstand für Citrat-stabilisierte Satellitenpartikel und MUTAB-funktionalisierte Kernpartikel beträgt $G = 2.1 \text{ nm}$.^[91] Je nach Größe der Satelliten binden unterschiedlich viele Partikel an die Oberfläche, dabei gilt je kleiner der Partikel desto mehr Partikel adsorbieren. Die Assemblierung der Partikel ist innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen und damit wesentlich schneller als die literaturbekannten Methoden. Nach dem Assemblierungs- ③ und Reinigungsschritt ④ ist eine neue Bande in dem Extinktionsspektrum bei den entstandenen AuKSP zu erkennen, die im Folgenden als Kopplungsbande bezeichnet wird (s. Abb. 5.1 c)). Diese Bande resultiert aus dem Koppeln der plasmonischen Moden der Kern- und Satellitenpartikel und führt zu einer *hot-spot* in der Lücke der beiden Partikel. Die dadurch auftretenden hohen elektrischen Feldstärken im Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel konnten mit FEM-Simulationen berechnet werden (s. Abb. A.8). Das lokale Maximum bei $\lambda_{\text{Par.}} = 527 \text{ nm}$ kann der Plasmonenresonanz der Satelliten- und Kernpartikeln zugeordnet werden, wobei die Kernpartikel einen wesentlich

höheren Anteil aufgrund ihres größeren Durchmessers beitragen und wird daher im Folgenden als Partikelbande bezeichnet. Das Maximum bei $\lambda_{\text{Kop.}} = 622 \text{ nm}$ wird der Kopplungsbande der AuKSP zugeordnet. Die Lage ist dabei abhängig von der Partikelgröße, -form, und -anzahl sowie vom Abstand zwischen Kern- und Satellitpartikel. Die Partikelgröße und -form kann durch Anpassen der Synthesebedingungen bzw. der Wachstumsschritte kontrolliert werden. Auf den TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die ssAuNP im Vergleich zu den

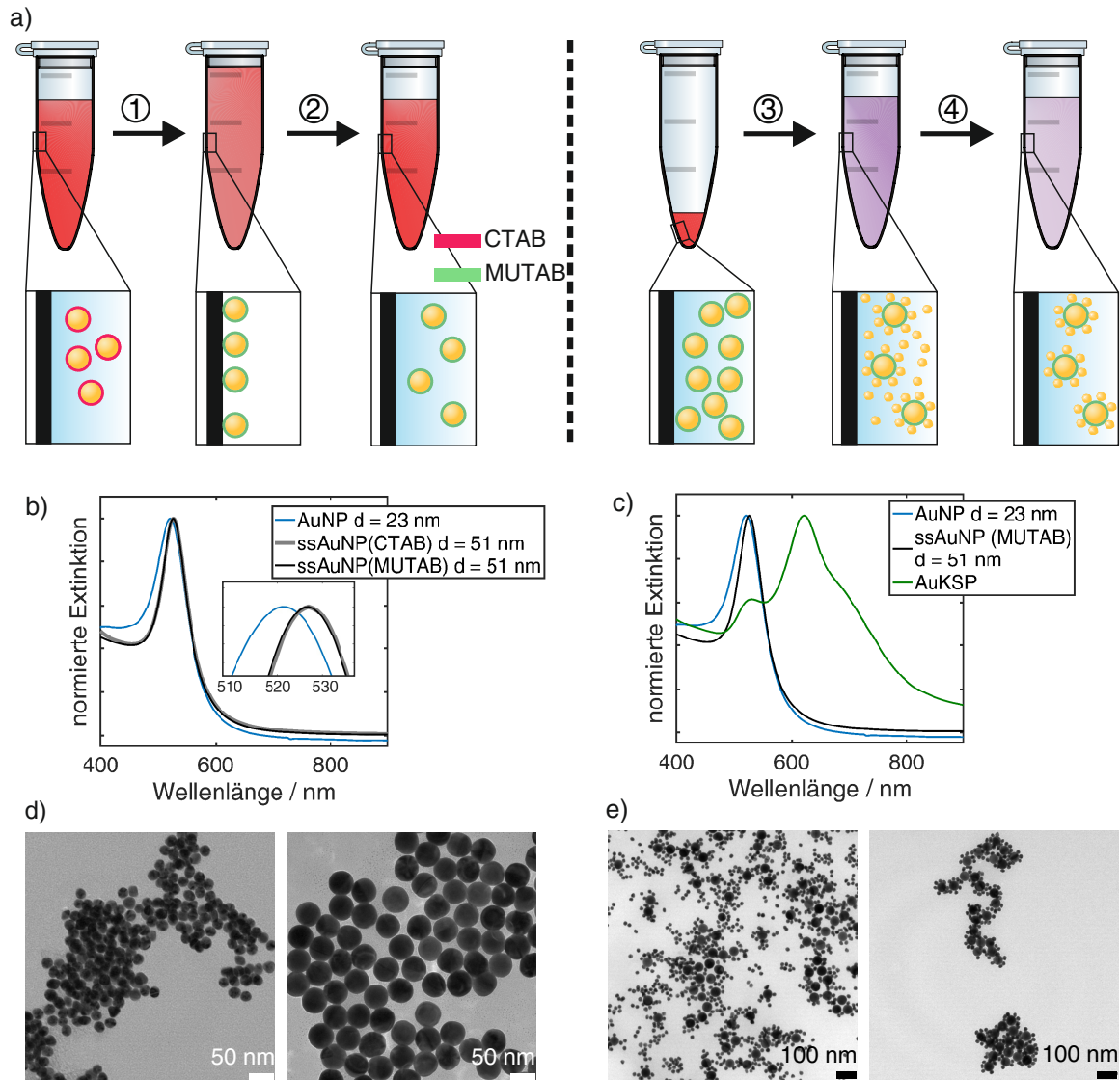


Abb. 5.1: a) Schematische Darstellung der Syntheseroute von AuKSP. ① Funktionalisierung mit MUTAB und gleichzeitiger Adsorption der ssAuNP an das Zentrifugationsgefäß. ② Redispersieren in Wasser und reinigen der ssAuNP. ③ Assemblierung der MUTAB-funktionalisierten ssAuNP mit Citrat-stabilisierten Satellitenpartikeln. ④ Entfernen der überschüssigen Satellitenpartikeln durch Zentrifugation. b) Normierte Extinktionsspektren von Satellitenpartikeln (d = 23 nm) und ssAuNP (d = 51 nm) vor (CTAB-stabilisiert vor Schritt ①) und nach (MUTAB-stabilisiert nach Schritt ③) der Funktionalisierung. Das Einschaltbild zeigt eine vergrößerte Darstellung der Maxima der Extinktionsspektren. c) Normierte Extinktionsspektren der Satelliten- und Kernpartikel (MUTAB-stabilisiert) und der assemblierte AuKSP nach dem Entfernen der überschüssigen Satellitenpartikel. d) TEM-Aufnahmen der Satelliten- (links) und Kernpartikel (rechts). e) TEM-Aufnahmen der AuKSP vor (links) und nach (rechts) dem Entfernen der überschüssigen Satellitenpartikel.

Satellitenpartikeln eine nahezu ideal sphärische Form aufweisen (vgl. Abb. 5.1 d)). Die maximale Anzahl der Satellitenpartikel ist bestimmt durch den Durchmesser der Satellitenpartikel (bei konstanter Kerngröße). Mit Zugabe von PSS (PSS, Natriumpolystyrolsulfonat) wird die Assemblierung direkt gestoppt, sodass Assemblate mit weniger Satelliten hergestellt werden können. In einer typischen Synthese werden die Satelliten im deutlichen Überschuss zu den Kernpartikeln gegeben, sodass nach dem Assemblieren die freien Satellitenpartikel von den AuKSP abgetrennt werden müssen. Der große Massen- und Größenunterschied der AuKSP zu den Satellitenpartikeln erlaubt es, die Satellitenpartikel von den AuKSP durch Zentrifugation zu trennen. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.1 e) zeigen die AuKSP vor (links) und nach (rechts) der Zentrifugation. Die ungebundenen Satellitenpartikel konnten entfernt werden.

MUTAB-Funktionalisierung der ssAuNP

Bei der Funktionalisierung der ssAuNP mit einer selbst-assemblierten Monolage von MUTAB steht neben der Stabilität des Kolloids besonders die effektive Entfernung der CTAB-Doppelschicht im Fokus. Durch die Verwendung von kurzkettigen Alkoholen oder Acetonitril wird die kritische Mizellenkonzentration des CTABs erhöht, welches zu einer Destabilisierung der Doppelschicht führt.^[63] Dies reicht jedoch nicht für eine vollständige Entfernung des CTABs aus. Bei gleichzeitiger Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von Salz wie beispielsweise NaBr kann die CTAB-Doppelschicht effektiv entfernt werden.^[93–95]

Zur Optimierung der Funktionalisierung wurden verschiedene Parameter wie die Inkubationszeit, die Zusammensetzung des Solvents und die Ionenstärke variiert. Die beiden besten Bedingungen werden im Folgenden miteinander verglichen. Dazu wurden die Kernpartikel unter zwei verschiedenen Bedingungen funktionalisiert. Bei der ersten Probe wurden die ssAuNP, wie in Kap. 3.2.4 beschrieben, hergestellt. Bei der zweiten Probe wurde das Ethanol durch Acetonitril ersetzt. Unter sonst gleich Bedingungen führt die Verwendung von Acetonitril zu keiner Adsorption der ssAuNP an das Zentrifugengefäß. Nach zweimaligem Zentrifugieren (15 min, 850 g) werden aus den MUTAB-funktionalisierten Kernpartikel auf die gleiche Art und Weise AuKSP hergestellt (s. Kap. 3.2.4). Die Extinktionsspektren der AuKSP mit den auf unterschiedliche Weise funktionalisierten ssAuNP sind in Abb. 5.2 a) zu erkennen.

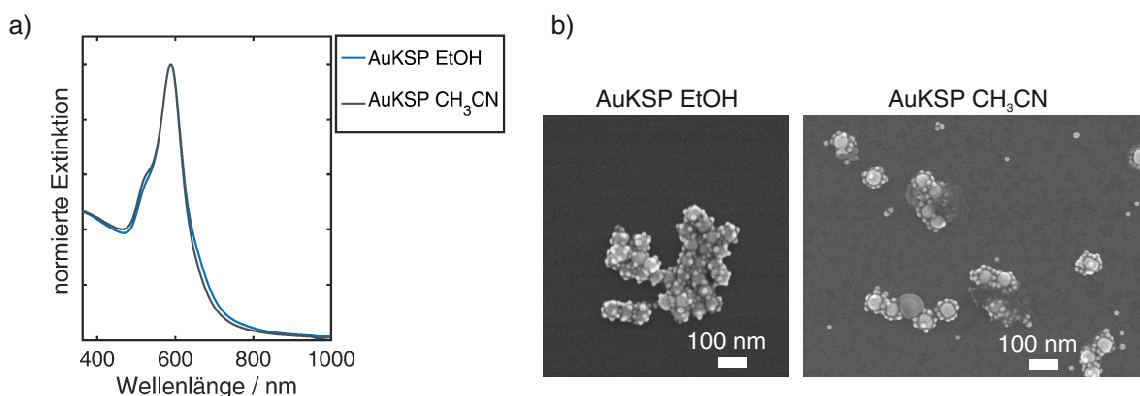


Abb. 5.2: a) Normierte Extinktionsspektren von AuKSP, dessen Kernpartikel einmal in Acetonitril (CH_3CN) und einmal in Ethanol (EtOH) mit MUTAB funktionalisiert worden ist. b) REM-Aufnahmen der AuKSP, dessen Kernpartikel in CH_3CN oder EtOH funktionalisiert wurden.

Aus den normierten Extinktionsspektren lassen sich nur sehr geringe Unterschiede erkennen, die bei der Synthese durch geringe Aggregationen der Kernpartikel und/oder Assemblate entstanden sein können. Deutliche Unterschiede sind hingegen in den REM-Aufnahmen zu sehen (s. Abb. 5.2 b)). Die Satellitenpartikel auf dem in Acetonitril (CH_3CN) funktionalisierten Kernpartikel liegen überwiegend neben dem Kernpartikel, wohingegen die Satellitenpartikel auf dem in Ethanol funktionalisierten Kernpartikel homogen auf der Oberfläche des Kernpartikels verteilt sind. Die sehr ähnlichen Extinktionsspektren zeigen, dass die beiden AuKSP in Suspension in einer Kern/Satelliten-Struktur vorliegen, wie sie im REM-Bild (Abb. 5.2 b) oben) zu sehen ist. Ein Grund für das Herunterfallen der Satellitenpartikel bei der Probenpräparation auf dem Kupfergitter ist eine geringere elektrostatische Attraktion zwischen den Kern- und Satellitenpartikeln. Diese kann aus Rückständen von CTAB auf dem Kernpartikeln resultieren. Des Weiteren beeinflussen die Ladung des Kupfergitters, die Verwendung des Solvents und die Partikelgröße der Kern- und Satellitenpartikel die Stabilität der AuKSP auf dem Kupfergitter. Es sei darauf hingewiesen, dass gerade bei der Verwendung von großen Satellitenpartikeln wie beispielsweise mit einem Durchmesser von $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$ nur selten die AuKSP in ihrer eigentlichen Morphologie mit einem Elektronenmikroskop abgebildet werden konnten (vgl. Abb. A.3). Unter der Verwendung von Acetonitril konnte jedoch in keinem Fall die intakte 3D-Kern/Satelliten-Struktur abgebildet werden. Im Rückschluss ermöglicht die Adsorption der ssAuNP während der Funktionalisierung in ethanolischer Umgebung eine besonders effektive Entfernung der CTAB-Doppelschicht und der anderen Chemikalien. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Funktionalisierung des Kernpartikels immer unter den beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

Stabilität der AuKSP

Ein wichtiger Punkt bei der Entwicklung neuer Nanopartikel für die Anwendung in SERS ist die Langzeitstabilität der Partikel. So zeigen Goldnanosterne unter verschiedenen Bedingungen eine Formveränderung mit der Zeit.^[96,97] Diese kann wie in den Beispielen kontrolliert oder unkontrolliert ablaufen. Die strukturellen Veränderungen der metallischen Nanostrukturen führen meistens zu geringeren lokalen Feldverstärkungen, da Ecken- und Kantenatome mit einer hohen Oberflächenenergie umgelagert werden, wo diese Verstärkungen auftreten. Die Formveränderungen können in einer Blauverschiebung der Plasmonenresonanz im Extinktionsspektrum beobachten lassen. Die in Wasser dispergierten AuKSP wurden direkt nach der Synthese und nach 120 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur in dem Zentrifugengefäß charakterisiert (s. Abb. 5.3 a)). Die Extinktionsspektren der beiden AuKSP mit zwei unterschiedlichen großen Satellitenpartikeln ($d_{\text{Sat.}} = 16 \text{ nm}$ und $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$) zeigen vor und nach der Lagerung einen sehr ähnlich Spektralverlauf. Es ist bei beiden Spektren eine kleine Rotverschiebung der Kopplungsbande zwischen $\lambda_{\text{Kop.}} = 600 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Kop.}} = 640 \text{ nm}$ zu sehen. Während der Lagerung sedimentieren die AuKSP auf den Boden des Gefäßes, wodurch sich mit der Zeit kleine Aggregate bilden, die nicht mehr redispergiert werden können. Die geringfügige Aggregation ist wahrscheinlich die Ursache für die minimale Rotverschiebung der Kopplungsbande. Nichtsdestotrotz zeigen die AuKSP eine hohe Stabilität. Aus der nahezu konstanten Lage und Form der Plasmonenresonanzen lässt sich schließen, dass die sich der

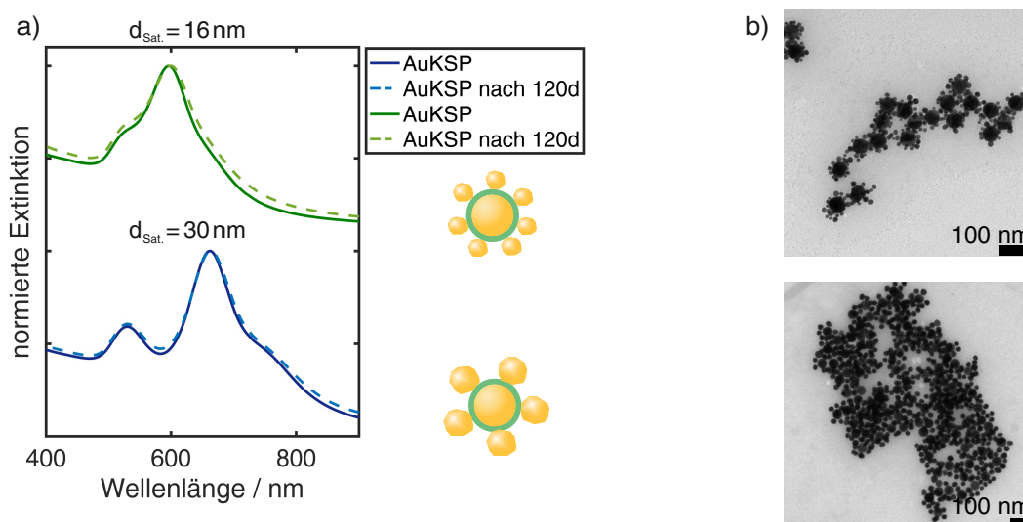


Abb. 5.3: a) Normierte Extinktionsspektren von AuKSP mit einem 51 nm großen Kernpartikel und zwei unterschiedlich großen Satellitenpartikel (grüne Kurven: $d_{\text{Sat.}} = 16$ nm, blaue Kurven: $d_{\text{Sat.}} = 30$ nm) am Tag der Herstellung (durchgezogene Linien) und nach 120 Tagen Lagerung (gestrichelte Linien) bei RT sowie schematische Illustration der unterschiedlichen AuKSP. b) TEM-Aufnahmen der AuKSP nach 120 Tagen Lagerung bei RT.

Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel, die Partikelform und die Satellitenanzahl nicht verändert haben. Dies bestätigen ebenfalls die TEM-Aufnahmen der beiden Proben nach der Lagerung. Die AuKSP liegen weiterhin als Kern/Satellitenpartikel vor (s. Abb. 5.3 b)). Es sind ebenfalls keine ungebundenen Satellitenpartikel zu erkennen, sodass die Satellitenpartikel auch nach langer Lagerung nicht desorbieren.

Einfluss der Satellitengröße

Wie aus den vorherigen Ergebnissen schon ersichtlich wurde, hat die Satellitengröße einen großen Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften der AuKSP. Bei der Synthese der AuKSP wird immer ein deutlicher Überschuss an Satellitenpartikel verwendet, um die maximale Bedeckung an Satellitenpartikeln zu erreichen. Außerdem verhindert dies die Bildung von Clustern aus mehreren Kernpartikeln die über einen Satellitenpartikel verbunden sind. Neben der Satellitengröße haben ebenfalls die Kerngröße, die Partikelform und der Abstand einen Einfluss auf die plasmonischen Eigenschaften der Partikel.

Zur Untersuchung des Effektes der Satellitengröße auf die plasmonischen Eigenschaften der Partikel sind drei unterschiedlich große sphärische Citrat-stabilisierte AuNP mit denselben MUTAB-funktionalisierten ssAuNP assembliert worden. Auf diese Weise konnten die Kernpartikelgröße ($d_{\text{Kern}} = 51$ nm), die Partikelform (sphärisch) und der Abstand ($G = 2.1$ nm) konstant gehalten werden. Die auf die Kopplungsmode normierten Extinktionsspektren der drei AuKSP sind in Abb. 5.4 a) dargestellt. Die Kopplungsbande erfährt mit größeren Durchmesser der Satellitenpartikel eine Rotverschiebung, wohingegen sich die spektrale Lage der Partikelbande bei $\lambda_{\text{Par.}} = 526$ nm nicht ändert. Aus diesen und weiteren TEM-Aufnahmen konnte die Größe der Partikel, sowie die Satellitenanzahl bestimmt werden (s. Abb. 5.4 b)). Aus den Abbildungen geht hervor, dass je kleiner der Satellitenpartikel ist, desto mehr Satelliten adsorbieren auf dem Kernpartikel. In Abb. 5.4 c) ist die Abhängigkeit der spektralen Lage der beiden

Plasmonenbanden von der Satellitenpartikelgröße sowie die Abhängigkeit der Satellitenanzahl pro AuKSP von der Satellitenpartikelgröße gezeigt. Die spektrale Lage der Partikelbande ist unabhängig von der Satellitenpartikelgröße, da sie in diesen Fällen von den Beiträgen der Kernpartikel dominiert wird. Im Gegensatz dazu weist die spektrale Lage der Kopplungsbande eine lineare Abhängigkeit der Satellitenpartikelgröße auf. Diese lineare Abhängigkeit der spektralen Lage der Kopplungsbande von der Satellitengröße bei konstanter Kerngröße konnte durch FEM-Berechnungen bestätigt werden (s. Abb. A.5). Aus der Auftragung geht hervor, dass sich durch Variation der Satellitenpartikelgröße die Resonanz der Kopplungsbande im Bereich von $\lambda_{\text{Kop.}} = 600 - 660 \text{ nm}$ kontrollieren lässt. Darüber hinaus lässt sich vermuten, dass dieser Bereich durch die Verwendung von größeren und kleineren Satellitenpartikeln und/oder Kernpartikeln weiter ausgedehnt werden kann. Durch die Verwendung eines großen Satellitenüberschusses bei der Assemblierung zu AuKSP wird immer eine maximale Oberflächenbedeckung an Satellitenpartikeln erreicht. Daraus resultiert eine quadratische

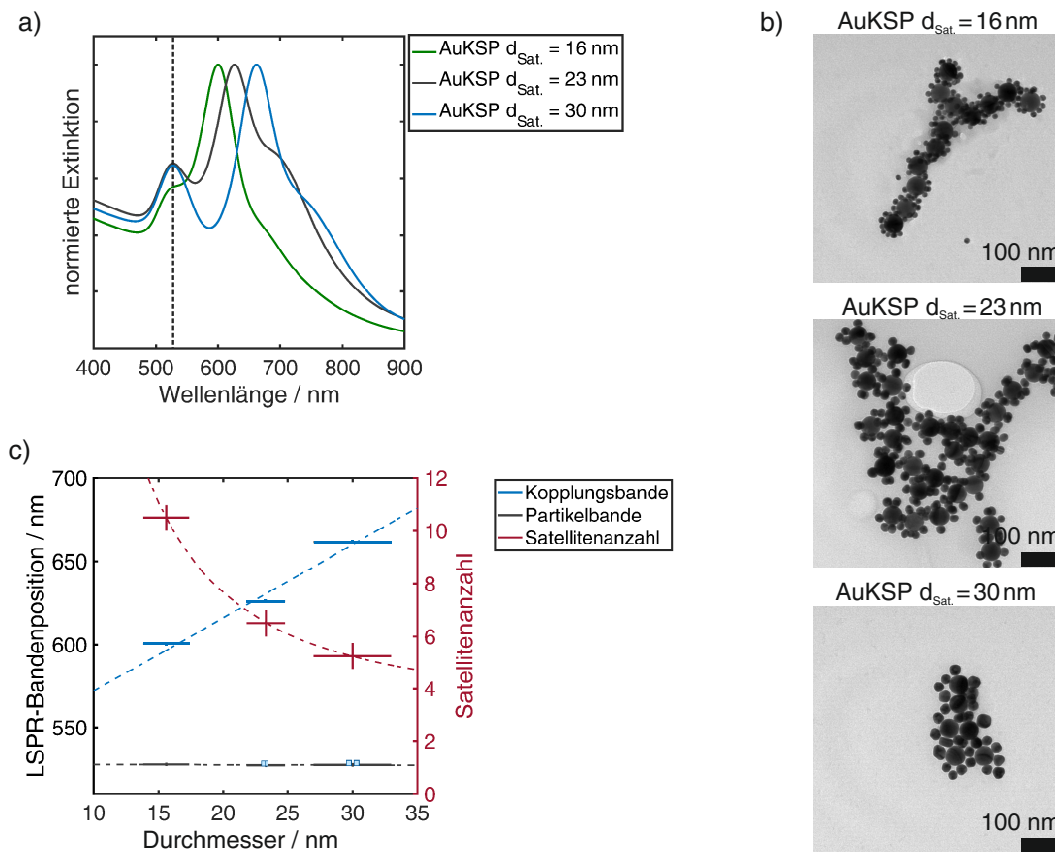


Abb. 5.4: a) Normierte Extinktionsspektren von drei AuKSP mit einem einheitlichen Kernpartikel ($d_{\text{Kern}} = 51 \pm 1 \text{ nm}$) und drei unterschiedlich großen Satellitenpartikeln ($d_{\text{Sat.}} = 16 \pm 2 \text{ nm}$; $23 \pm 2 \text{ nm}$; $30 \pm 3 \text{ nm}$). Die Plasmonenresonanz der Kernpartikel ist mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet (Partikelbande). Zusätzlich ist bei allen Spektren eine weitere Bande zu erkennen, welche aus dem plasmonischen Koppeln der Kerne mit den Satellitenpartikeln entsteht (Kopplungsbande). b) TEM-Aufnahmen der drei unterschiedlichen AuKSP aus denen und weiteren Aufnahmen die Satellitengröße und -anzahl bestimmt wurde. c) LSPR-Bandenposition in Abhängigkeit der Satellitengröße für die Partikel- und Kopplungsbande (Ordinate links). Die Datenpunkte wurden mit einer konstanten und linearen Funktion angenähert. Satellitenanzahl in Abhängigkeit der Satellitengröße (Ordinate rechts). Die Datenpunkte wurden mit einer quadratischen Funktion der Form $f(x) = a \cdot x^{-2} + b$ angenähert.

Abhängigkeit der Satellitenanzahl von der Satellitengröße, wie aus der angenäherten Funktion an die Datenpunkte in Abb. 5.4 c) (Ordinate rechts) zu erkennen ist. Aus den TEM-Aufnahmen folgt eine mittlere Anzahl an Satellitenpartikel von $N_{\text{Sat.,d=16}} = 11 \pm 2$, $N_{\text{Sat.,d=23}} = 6 \pm 1$ und $N_{\text{Sat.,d=30}} = 5 \pm 1$. Die Satellitenanzahl der synthetisierten AuKSP variiert leicht innerhalb einer Probe, welches zum einen auf die relativ breiten Partikelgrößenverteilungen der Satellitenpartikel zurückzuführen ist. Zum anderen auf die schnelle Assemblierung der Kern- und Satellitenpartikel, die auf dem statistischen Aufeinandertreffen von Kern- und Satellitenpartikel basiert. Mit zunehmender Adsorption von Satellitenpartikeln auf dem Kernpartikel wird eine weitere Adsorption unwahrscheinlicher. Damit hängt die maximale Satellitenanzahl von einer homogenen Verteilung auf dem Kernpartikel ab, die wiederum von der Partikelgrößenverteilung der Satellitenpartikel abhängig ist. Es lässt sich nur vermuten, ob die Satellitenpartikel nach der Adsorption auf der Kernpartikeloberfläche diffundieren können. Die homogene Verteilung der Partikel auf dem REM-Aufnahmen sprechen für eine gewisse Oberflächendiffusion der Satellitenpartikel (s. Abb 5.2 u. A.3).

Einfluss der Satellitenanzahl

Neben der Größe der Satellitenpartikel hat auch die Satellitenanzahl einen Einfluss auf die Intensität und spektrale Lage der Kopplungsbande der AuKSP. Im Gegensatz zur normalen Synthese bei der die Satellitenpartikel im großen Überschuss zu den funktionalisierten Kernpartikeln gegeben werden, wurde in dieser Versuchsreihe das Verhältnis von Satelliten- zu Kernpartikelanzahl sukzessive erhöht. Das Gesamtreaktionsvolumen sowie die Kernpartikelkonzentration wurden konstant gehalten. Die auf die Partikelmode normierten Extinktionsspektren für die unterschiedlichen Satelliten- zu Kernanzahlverhältnisse sowie die Extinktionsspektren der reinen Satelliten- und Kernpartikel sind in Abb. 5.5 a) dargestellt. Die spektrale Lage der Partikelmode bei $\lambda_{\text{Par.}} = 526 \text{ nm}$ der AuKSP zeigt eine Verbreiterung im Vergleich zu den reinen Kernpartikel als auch eine zunehmende Verbreiterung mit steigender

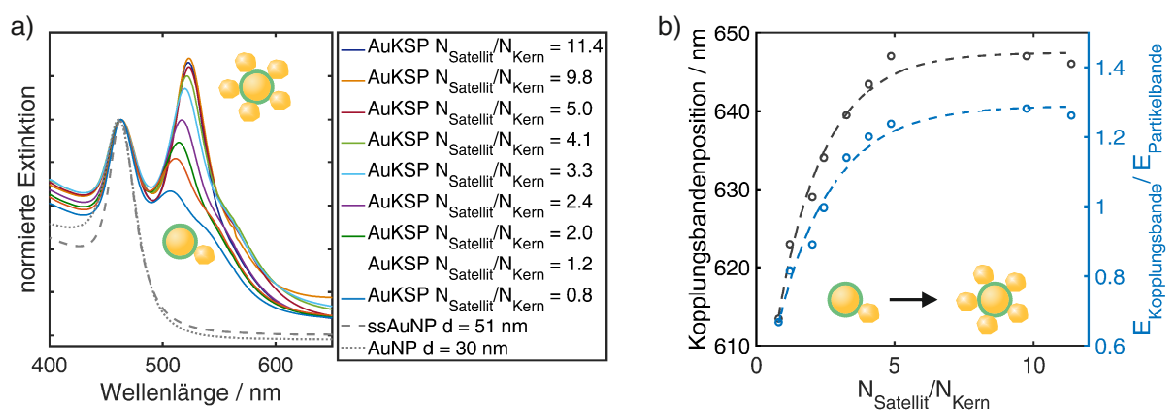


Abb. 5.5: a) Normierte Extinktionsspektren der AuKSP mit unterschiedlichen Satelliten- zu Kernanzahlverhältnis ($N_{\text{Satellit}}/N_{\text{Kern}}$) sowie der reinen Kern- und Satellitenpartikel. Die Konzentration an Kernpartikeln wurde konstant gehalten. Die Spektren wurden auf die Partikelbande bei $\lambda_{\text{Par.}} = 526 \text{ nm}$ normiert. b) Abhängigkeit der Kopplungsbandenposition der AuKSP vom Satelliten- zu Kernpartikelverhältnis (Ordinate links). Berechnetes Extinktionsverhältnis aus Kopplungs- und Partikelbande in Abhängigkeit des Satellitenanzahl zu Kernanzahlverhältnisses (Ordinate rechts). Beide Datenpunktsätze wurde mit einer Sättigungsfunktion der Form $f(x) = a(1 - \exp(-b(x-c)))$ angenähert.

Satellitenanzahl. Diese Verbreiterung entsteht durch den anwachsenden Einfluss der Satelliten auf die Resonanz der Kernpartikel. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Intensität der Kopplungsbande steigt und sich die spektrale Lage der Kopplungsbande rotverschiebt mit steigender Satellitenanzahl. Im Plasmonhybridisierungsmodell bewirkt jeder zusätzlicher Satellit eine weitere energetische Herabsetzung der Kopplungsmode und damit eine Rotverschiebung in dem Extinktionsspektrum.^[98–100] Die steigende Extinktion der Kopplungsbande mit zunehmender Satellitenanzahl lässt sich hauptsächlich auf die höhere Wahrscheinlichkeit der Anregung der Kopplungsmode in den AuKSP zurückführen. Für eine genauere Auswertung wurde die spektrale Lage der Kopplungsbande und das Verhältnis der Extinktion der Partikel- und Kopplungsmode in Abhängigkeit des Satelliten- zu Kernanzahlverhältnisses bei der Synthese aufgetragen (s. Abb. 5.5 b)). Beide Datenpunktsätze streben gegen einen Maximalwert und wurden mit einer Sättigungsfunktion angenähert. Aus den Sättigungskurven lässt sich entnehmen, dass die maximale Satellitenanzahl zwischen fünf und sechs Satelliten liegt, welches mit dem zuvor ermittelten Wert von $N_{\text{Sat.,d=30}} = 5 \pm 1$ übereinstimmt. Eine weitere Erhöhung der Satellitenkonzentration führt zu keiner Änderung der plasmonischen Eigenschaften. Des Weiteren lässt sich aus der Auftragung erkennen, dass die Assemblierung eine sehr hohe Ausbeute zeigt. Der Datenpunkt für die theoretisch eingesetzten fünf Satellitenpartikel pro Kernpartikel liegt bereits am Anfang des Sättigungsbereiches der Kurve und damit bei einem realen Satelliten- zu Kernanzahlverhältnis von $N_{\text{Satellit}}/N_{\text{Kern}} = 5$.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden ebenfalls heterogene Goldnanopartikel-Dimere bestehend aus einem MUTAB-funktionalisierten ssAuNP und einem Citrat-stabilisierten AuNP hergestellt (s. Abb. A.6). Der Durchmesser beider Partikel beträgt $d \approx 50$ nm. Beide Partikel werden in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 eingesetzt und das Gesamtvolumen variiert. Die ersten Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung von AuNP-Dimeren möglich ist. Durch Erhöhen des Gesamtvolumens wird die Stoßwahrscheinlichkeit zweier AuNP mit unterschiedlicher Ladung verringert, weswegen weniger Assemblate entstehen. Die Ausbeute und Selektivität bei dieser Methode ist jedoch im Vergleich zu einer Glas-assistierten Methode^[101,102] geringer.

Reproduzierbarkeit der Assemblierung

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Synthese maßgeschneiderter Nanopartikel ist die Reproduzierbarkeit der Synthese. Besonders kritisch erscheint dabei der Assemblierungsschritt, da dieser sehr schnell abläuft und somit fehleranfällig ist. Aus diesem Grund wurden sieben Mal hintereinander auf die gleiche Art und Weise AuKSP bestehend aus Satellitenpartikel mit einem Durchmesser von $d = 16 \pm 2$ nm und einem Kernpartikel mit einem Durchmesser von $d = 51 \pm 1$ nm hergestellt. Die Extinktionsspektren der entstandenen AuKSP sind in Abb. 5.6 zu sehen. Der interessante Bereich um die Lage der Kopplungsbande wurde im Einschaltbild vergrößert dargestellt. Aus der Position der Maxima der Kopplungsbande wurde ein Mittelwert mit Standardabweichung von $\bar{\lambda}_{\text{Kop.}} = 601.7 \pm 0.5$ nm und $\bar{E} = 0.771 \pm 0.007$ berechnet. Die Standardabweichung der spektralen Lage ist mit $\sigma_{\lambda} = 0.5$ nm sehr gering. Aus der gemittelten Extinktion ergibt sich über das Lambert-Beersche-Gesetz eine mittlere Konzentration von $[\text{AuKSP}] = 30.6 \pm 0.1$ pM und damit eine sehr geringe Abweichung innerhalb der durchgeführten

Synthese. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Assemblierung der AuNP zu AuKSP sehr reproduzierbar abläuft. Die ermittelten Fehler liegen zum Teil im Bereich der Messgenauigkeit des Gerätes ($\Delta\lambda_{\text{Gerät}} = 0.5 \text{ nm}$) und sind somit auf diese zurückzuführen. Die Extinktionsunterschiede und damit auch die Konzentrationsunterschiede entstehen aus dem Pipettierfehlern beim Entfernen des Überstandes nach der Zentrifugation.

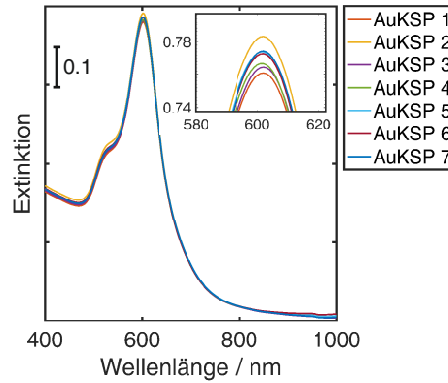


Abb. 5.6: Extinktionsspektren von sieben hintereinander durchgeführten Assemblierungen zu AuKSP. Das Einschaltbild zeigt den Bereich der Extinktionsmaxima bei ca. 600 nm vergrößert. Aus den Messungen ergibt sich ein Mittelwert von $\bar{\lambda}_{\text{Kop.}} = 601.7 \pm 0.5 \text{ nm}$ und $\bar{E} = 0.771 \pm 0.007$.

Verkapselung der AuKSP mit einer amorphen Silikahülle

Eine Verkapselung der AuKSP mit einer amorphen Silikahülle bietet zwei wesentliche Vorteile. Zum einen stabilisiert die Hülle die Satelliten auf den AuKSP und verhindert somit strukturelle Veränderungen beim Transfer in andere Medien. Zum anderen können durch die Verkapselung mit einer Silikahülle bereits etablierte Biokonjugationsrouten für spätere SERS-Anwendungen verwendet werden. [52, 103–106] Eine Alternative zu der Silikahülle stellt die Ausbildung einer Hülle basierend auf Polyethylenglykol dar. [67, 107–109] Die Ausbildung der amorphen Silikahülle wurde, wie in Kap. 3.2.4.1 beschrieben, durchgeführt. Die normierten Extinktionsspektren der AuKSP vor (graue Kurve) und nach (grüne Kurve) der Verkapselung mit einer amorphen Silikahülle (SiO_2) sind in Abb. 5.7 a) dargestellt. Die Partikelbande bei $\lambda_{\text{Par.}} = 530 \text{ nm}$ der $\text{SiO}_2\text{@AuKSP}$

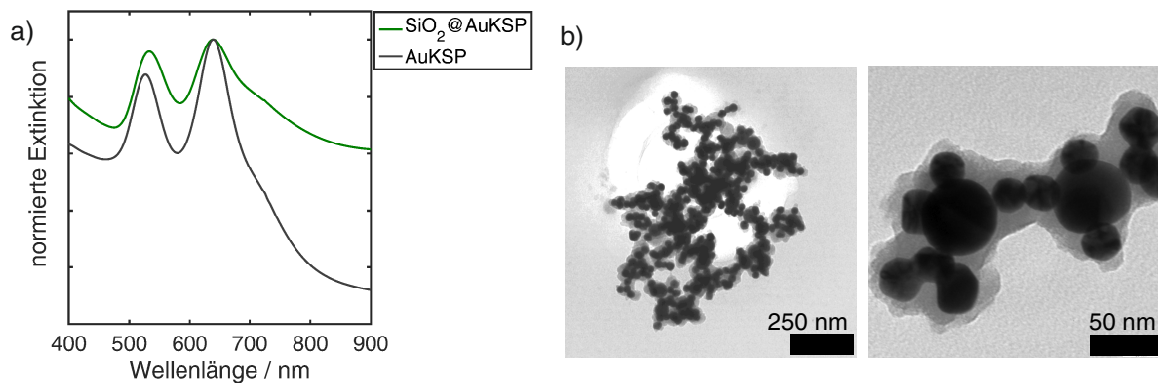


Abb. 5.7: a) Normierte Extinktionsspektren der AuKSP vor (grau) und nach (grün) der Verkapselung mit einer amorphen Silikahülle. b) TEM-Aufnahmen der mit einer amorphen Silikahülle verkapselten AuKSP.

zeigt die erwartete Rotverschiebung im Vergleich zu den nicht verkapselten AuKSP aufgrund der Änderung der dielektrischen Umgebung.^[110] Die Kopplungsbande zeigt nahezu keine Verschiebung, welches verschiedene Gründe haben kann. Die Kopplungsmode zwischen Kern- und Satellitenpartikel, welche eine maximale elektrische Felderhöhung in der Lücke zwischen Kern- und Satellitenpartikel aufweist, zeigt nur einen geringen Einfluss auf die Änderung der dielektrischen Umgebung. Beim Verkapseln der AuKSP ändert sich der Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel und/oder es desorbieren Satellitenpartikel, welches eine Blauverschiebung im Extinktionsspektrum zur Folge hätte und dem Effekt der Verkapselung entgegen wirkt. Aus den TEM-Aufnahmen in Abb. 5.7 b) lässt sich schließen, dass die Verkapselung zu einer geringen Desorption der Satellitenpartikel geführt hat. Außerdem ist auch die aus dem Extinktionsspektrum zu erkennende leichte Aggregation der SiO₂@AuKSP (ausgeprägte Schulter zwischen $\lambda = 700-900$ nm) ebenso in den TEM-Aufnahmen zu sehen. Nichtsdestotrotz umgibt jede AuKSP eine amorphe Hülle aus SiO₂. Für spätere SERS-Anwendungen muss die Verkapselungsroute weiter optimiert werden, um eine Aggregation der AuKSP zu verhindern sowie die teilweise Desorption der Satellitenpartikel.

Einfluss des Materials

Das Konzept der elektrostatischen Assemblierung von negativ geladenen Citrat-stabilisierten Nanopartikeln und positiv geladenen MUTAB-funktionalisierten Nanopartikeln lässt sich auf viele unterschiedliche Materialien und Formen der Nanopartikel übertragen. Auf diese Weise können die plasmonischen aber beispielsweise auch katalytischen Eigenschaften für die jeweilige Fragestellung angepasst werden.

In ersten Experimenten wurde das Konzept für die Assemblierung von Citrat-stabilisierten Silbernanopartikeln (AgNP) auf MUTAB-funktionalisierten ssAuNP überprüft. Die Synthese erfolgte analog zu den AuKSP, wobei anstelle eines Überschusses an Goldsatellitenpartikeln ein Überschuss an Silbernanopartikeln hinzugegeben wurde. In Abb. 5.8 a) sind die normierten Extinktionsspektren der AgNP, ssAuNP und der Gold/Silber-Kern/Satellitenpartikel

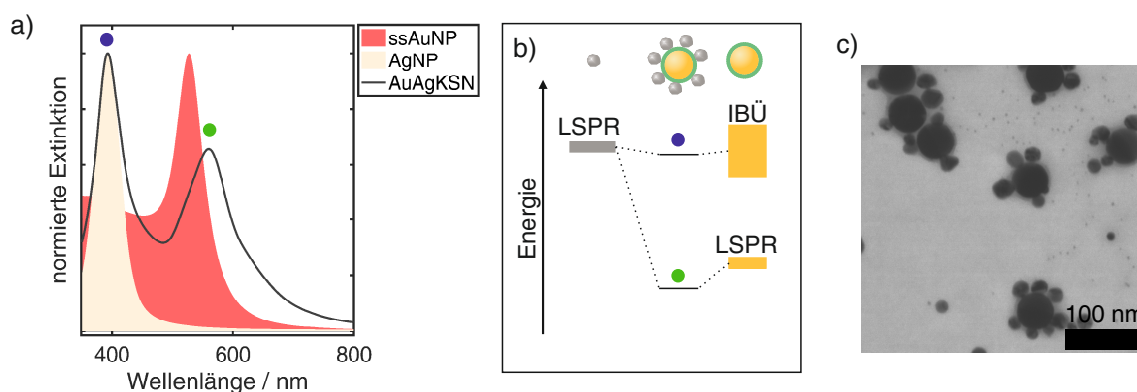


Abb. 5.8: a) Normierte Extinktionsspektren der verwendeten Silbernanopartikel (AgNP), super-sphärischen Goldnanopartikel (ssAuNP) und der synthetisierten Gold/Silber-Kern/Satellitenpartikel (AuAgKSP). b) Kopplungsdiagramm der AgNP und ssAuNP zu AuAgKSP. Die beiden neuen Energiezustände sind mit violett und grün gekennzeichnet und den Maxima im Extinktionsspektrum zugeordnet. Adaptiert aus [111]. c) TEM-Aufnahmen der AuAgKSP.

(AuAgKSP) dargestellt. Aus dem Kopplungsdiagramm in b) lässt sich die Rotverschiebung der Kopplungsbande (grüner Punkt) in den AuAgKSP bei $\lambda_{\text{Kop.}} = 560 \text{ nm}$ über die Wechselwirkung der jeweiligen Plasmonenresonanzen (LSPR) von AgNP und ssAuNP erklären. Des Weiteren ist aus der Kopplung von der Plasmonenresonanz der AgNP und den Interbandübergängen (IBÜ) in den ssAuNP ebenso eine leichte Rotverschiebung der Bande (violetter Punkt) der AuAgKSP im Vergleich der Partikelbande der AgNP zu erwarten. Diese lässt sich jedoch nicht spektral auflösen. Aus den TEM-Aufnahmen in Abb. 5.8 c) geht hervor, dass AuAgKSP entstanden sind, jedoch die Größe und Anzahl der Satelliten stärker als bei den AuKSP variiert.

5.3 SERS an molekular funktionalisierten AuKSP

Für die Anwendung der AuKSP in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) werden andere zusätzliche Moleküle auf den AuKSP adsorbiert, da MUTAB keine intensiven Raman-Banden im sogenannten Fingerabdruckbereich zwischen $\tilde{\nu} = 800\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Als Raman-aktives Molekül können unterschiedliche Thiophenol-Derivate oder Polyene mit endständiger Thiolgruppe verwendet werden. Die AuKSP werden wie in Kap. 3.2.4.2 beschrieben mit den Raman-aktiven Molekülen funktionalisiert. Durch eine Koadsorption dieser Moleküle, wie es schematisch in Abb. 5.9 b) gezeigt ist, befinden sich die Moleküle auch im Bereich der geringsten Abstände zwischen Satelliten- und Kernpartikel, wo die größten elektrischen Feldverstärkungen erzeugt werden.^[51] Aus den Raman-Spektren der unterschiedlichen Raman-aktiven Moleküle auf den AuKSP in Abb. 5.9 ist ersichtlich, dass die Moleküle auf den MUTAB-funktionalisierten Kern koadsorbieren. Aus den Extinktionsspektren der AuKSP (s. Abb. 5.9 c)) geht hervor, dass die Kolloide annähernd gleich konzentriert sind. Die spektrale Lage der Kopplungsbande bei $\lambda_{\text{Kop.}} = 650 \text{ nm}$ deutet darauf hin, dass die Koadsorption des Raman-aktiven Moleküls nur eine geringe Auswirkung auf die Synthese der AuKSP hat. Einzig das Extinktionsspektrum von Thio-2-naphthol (TN) zeigt eine deutlichere Rotverschiebung der Kopplungsbande, welche durch einen geringeren Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel entstanden sein könnte. Trotz der plasmonisch sehr ähnlichen Eigenschaften der AuKSP sind in den Raman-Spektren deutliche Intensitätsunterschiede zu erkennen. Diese Unterschiede sind demnach auf folgende Parameter zurückzuführen: unterschiedliche Oberflächenkonzentration der Raman-aktiven Molekülen aufgrund verschiedener Oberflächenaffinität, unterschiedliche Raman-Streuquerschnitte und unterschiedliche chemische Verstärkung. Bei einem gewünschten Angleichen der Raman-Intensität pro AuKSP können die Unterschiede über die Oberflächenkonzentration der Raman-aktiven Moleküle auf der AuKSP ausgeglichen werden. Dies kann beispielsweise durch unterschiedliche Inkubationszeiten oder Konzentrationen der Raman-aktiven Moleküle erreicht werden. Dies ist in Hinblick auf eine Anwendung in der Lokalisierung von Proteinen auf Zellen und Gewebeschnitten von großem Vorteil, da hier die AuKSP als sogenannte SERS-Marker zur Identifizierung von Tumorgewebe eingesetzt werden können.^[105] Nur bei annähernd gleichen Raman-Intensitäten der einzelnen Nanostrukturen ist eine Kolo-kalisation mehrerer SERS-Marker in einem Gewebeschnitt möglich. Ein weiterer Vorteil der AuKSP für die Anwendung als Markierungspartikel sind die gleichen chemischen Oberflächeneigenschaften

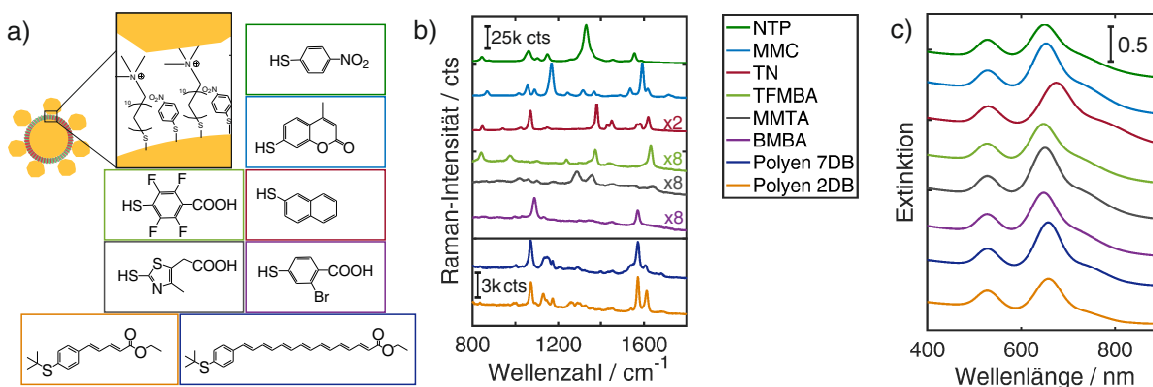


Abb. 5.9: a) Schematische Abbildung der NTP-funktionalisierten AuKSP durch Koadsorption auf die MUTAB-funktionalisierten Kernpartikel als Beispiel für die Herstellung SERS-aktiver AuKSP, sowie die Strukturformeln der verwendeten unterschiedlichen Raman-Reportermoleküle (NTP, 4-Nitrothiophenol; MMC, 7-Mercapto-4-methylcoumarin; TN, Thio-2-naphthol; TFMB, 2,3,5,6-Tetrafluoro-4-mercaptobenzoessäure; MMTA, Mercapto-4-methyl-5-thiozoleacetic acid; BMBA, 2-Bromo-4-mercaptobenzoessäure; Polyen 7DB, Ethyl(2E,4E,6E,8E,10E,12E,14E)-15-(4-(tert-butylthio)phenyl)pentadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenoat; Polyen 2DB, Ethyl(2E,4E)-5-(4-(tert-butylthio)phenyl)penta-2,4-dienoat). b) Gestapelte Raman-Spektren der AuKSP mit unterschiedlich koadsorbierten Raman-Reportermolekülen. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 14 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 5 \text{ s}$. c) Gestapelte Extinktionsspektren der AuKSP mit unterschiedlichen Raman-Reportermolekülen. Bei allen AuKSP wurden die selben Kern- ($d_{\text{Kern}} = 51 \text{ nm}$) und Satellitenpartikel ($d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$) verwendet.

der verschiedenen AuKSP für eine weitere Funktionalisierung, da die Raman-aktiven Moleküle zwischen dem MUTAB eingebettet sind. Daher kann für alle verschiedenen AuKSP die gleiche Funktionalisierungsrouten für das jeweilige Problem angewendet werden, wie beispielsweise die Verkapselung mit einer amorphen Silikahülle. Die hier beispielhaft ausgewählten Raman-aktiven Moleküle zeigen eine gute spektrale Unterscheidbarkeit, welches in einer Machbarkeitsstudie an einem unkontrolliert aggregierten kolloidalen System gezeigt wurde.^[112] Eine Deuterierung der hier gezeigten Polyenkette führt zu spektral diskriminierbaren Raman-aktiven Molekülen mit den selben Oberflächenaffinitäten und Raman-Streuquerschnitten. Somit eignen sich diese Moleküle ideal als Raman-aktives Molekül auf AuKSP für die Kollokalisierung von Proteinen in medizinischen und biologischen SERS-Anwendungen.

Durch die Variation der Satellitengröße können die plasmonischen Eigenschaften der AuKSP und damit auch die lokalen Feldverstärkungen auf der Partikeloberfläche kontrolliert werden. Diese lokalen elektrischen Feldverstärkungen auf den AuKSP sind unter anderem stark von der Anregungswellenlänge abhängig. Aus diesem Grund wurden SERS-Spektren der NTP-funktionalisierten AuKSP für unterschiedliche Satellitengrößen bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen. Für alle AuKSP wurden dieselben NTP-funktionalisierten ssAuNP verwendet, sodass bei allen AuKSP die Oberflächenkonzentration an NTP konstant ist. Daneben wird auch die Konzentration der AuKSP durch den Einsatz derselben Anzahl an Kernpartikeln konstant gehalten. Für den Vergleich der Raman-Intensitäten bei zwei Wellenlängen wird das Signal auf einen internen Standard (hier Ethanol) bezogen. Aufgrund der wellenlängenabhängigen Raman-Streuquerschnitte wird die Raman-Intensität des Ethanols korrigiert. Dazu wird vereinfachend angenommen,

dass der Raman-Streuquerschnitt wie die Raman-Intensität mit ω^4 skaliert. Die auf die korrigierte Ethanolbande bei $\tilde{\nu}_{\text{EtOH}} = 880 \text{ cm}^{-1}$ normierte Raman-Spektren der verschiedenen NTP-funktionalisierten AuKSP bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$ sind in Abb. 5.10 a) dargestellt. Die Spektren zeigen deutliche Unterschiede in den Raman-Intensitäten bei den beiden Anregungswellenlängen als auch im Vergleich der unterschiedlichen Satellitendurchmesser. Diese Unterschiede in den Raman-Intensitäten lassen sich über den Vergleich der normierten Extinktionsspektren mit der spektralen Lage der Laserwellenlängen erklären (vgl. Abb. 5.10 b)). Bei einer Anregung von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ kann besonders effektiv die Kopplungsmode der AuKSP mit den drei kleinsten Satellitenpartikeln angeregt werden. Für die AuKSP mit sehr großen Satellitenpartikeln ($d_{\text{Sat.}} = 50 \text{ nm}$) wird hingegen eine besonders hohe Verstärkung des Raman-Signals bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$ erwartet (TEM-Bilder s. Abb. A.4). Die normierten Raman-Intensitäten für die symmetrische Nitrovalenzschwingung bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit der spektralen Lage der Kopplungsbande sind in Abb. 5.10 c) zu sehen. Die Verstärkung des

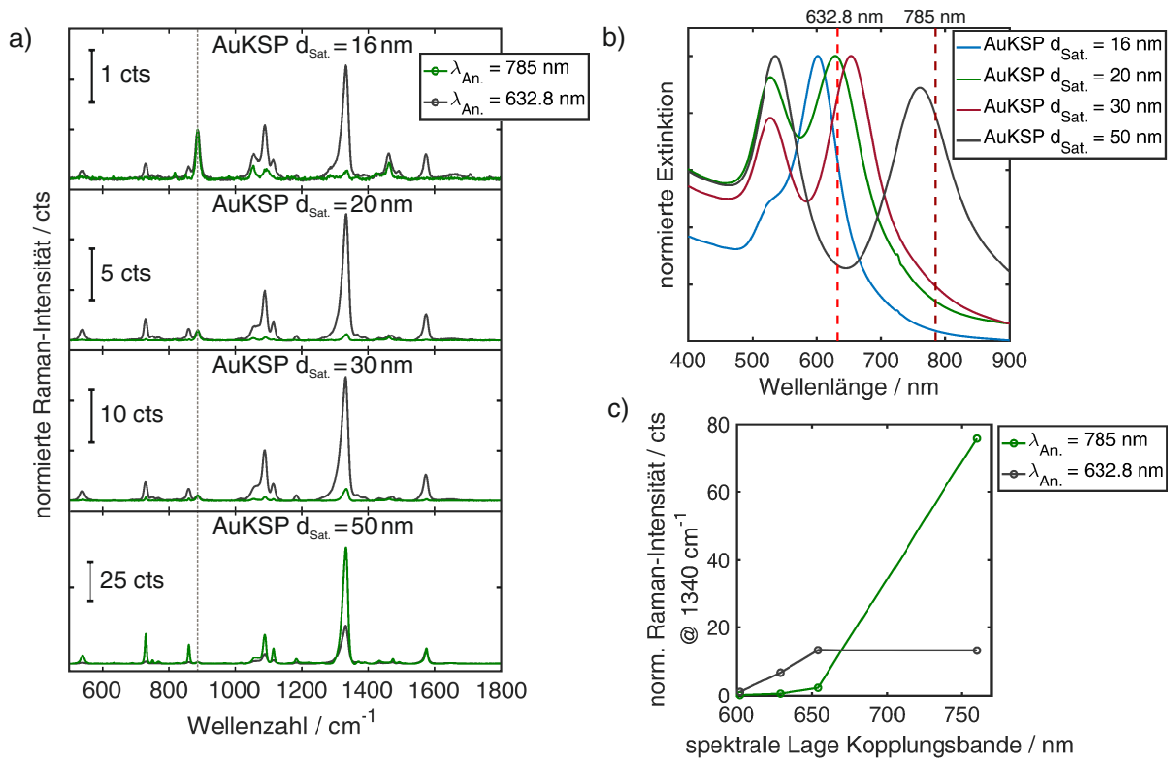


Abb. 5.10: a) Auf die Raman-Bande des Ethanol bei $\tilde{\nu}_{\text{EtOH}} = 880 \text{ cm}^{-1}$ (grau gestrichelt) normierte Basislinien-korrigierte Raman-Spektren von AuKSP mit unterschiedlichen großen Satellitenpartikeln ($d_{\text{Sat.}} = 16 \text{ nm}$, 20 nm , 30 nm , 50 nm) bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Ethanolgehalt 20% (vol-%). $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 20 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 5 \text{ s}$. $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$, $P = 30 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 20 \text{ s}$ bei zwei additiven Akkumulationen. b) Auf das Extinktionsmaximum normierte Extinktionsspektren der AuKSP mit unterschiedlichen Satellitenpartikeldurchmesser und den selben MUTAB/NTP-funktionalisierten Kernpartikeln. Die spektralen Lagen der Anregungswellenlängen sind ebenfalls eingezeichnet (gestrichelte Linien). c) Normierte Raman-Intensitäten der Raman-Bande von NTP bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit der spektralen Lage der Kopplungsbande der AuKSP bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ (graue Kurve) und $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$ (grüne Kurve).

Raman-Signale auf den AuKSP nimmt mit größerem Satellitendurchmesser sowohl für die Anregung bei $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ als auch bei $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$ zu. Die Raman-Intensitäten der NTP-funktionalisierten AuKSP mit einem Satellitendurchmesser von $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$ und $d_{\text{Sat.}} = 50 \text{ nm}$ sind bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ nahezu identisch. Wie es sich aus den Extinktionsspektren vermuten lässt, ist nur für die AuKSP mit einem Satellitendurchmesser von $d_{\text{Sat.}} = 50 \text{ nm}$ die Verstärkung des Raman-Signals bei $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$ größer als bei $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$. Neben der effektiven Anregung der Kopplungsmode ist ebenfalls die Partikelgröße für die absolute Verstärkung des Raman-Signal ein mitbestimmender Faktor. Die Streuintensität skaliert dabei mit $I \propto (d/2)^6$ und erklärt die größte Verstärkung des Raman-Signals der AuKSP mit einem Satellitendurchmesser von $d_{\text{Sat.}} = 50 \text{ nm}$ bei einer Anregung von $\lambda_{\text{An.}} = 785 \text{ nm}$. Es sei darauf hingewiesen, dass dieser Vergleich auf der Annahme gleich konzentrierter Proben und eines berechneten Streuquerschnittes beruht. Aus den erhaltenen Werten ist der Trend sehr gut ersichtlich, jedoch können keine SERS-Verstärkungsfaktoren an dieser Stelle berechnet werden.

Für einen weiteren Vergleich der elektromagnetischen Verstärkung des Raman-Signals auf den AuKSP wurden einmal die Kernpartikel und einmal die Satellitenpartikel der AuKSP mit NTP funktionalisiert (vgl. Abb. 5.11 b)). Aus den normierten Extinktionsspektren in Abb. 5.11 a) ist eine geringe Rotverschiebung der Kopplungsbande bei $\lambda_{\text{Kop.}} = 600 \text{ nm}$ für die AuKSP_{NTP, Sat.} im Vergleich zu den AuKSP_{NTP, Kern} zu erkennen. Diese lässt sich auf die lokale Änderung der dielektrischen Umgebung durch die Adsorption des NTP auf die Satelliten erklären. Des Weiteren ist eine leichte spektrale Schulter im Bereich von $\lambda = 600 - 700 \text{ nm}$ zu erkennen, welches auf eine geringe Aggregation der Partikel hindeutet. Die beiden gleich konzentrierten AuKSP ($[\text{AuKSP}] = 50 \text{ pM}$) werden unter den gleichen Bedingungen Raman-spektroskopisch charakterisiert. Aus den Raman-Spektren der beiden Proben (vgl. Abb. 5.11 c)) ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Raman-Intensitäten der symmetrischen Nitrovalenzschwingung bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Trotz der geringen Aggregation der AuKSP_{NTP, Sat.}-Probe, welche zu einer Erhöhung des Raman-Signals führt, ist die Raman-Intensität ungefähr sechs

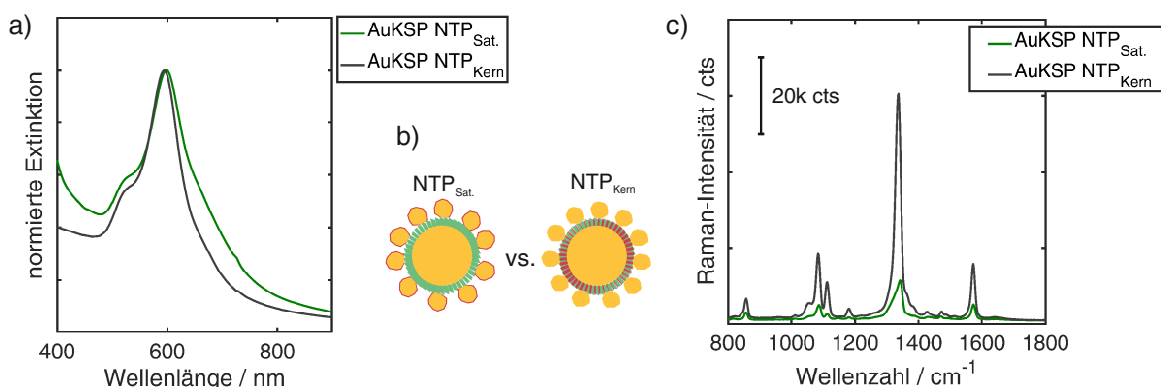


Abb. 5.11: a) Normierte Extinktionsspektren der AuKSP bei denen 4-Nitrothiophenol (NTP) entweder auf dem Kernpartikel koadsorbiert (graue Kurve) oder auf Satellitenpartikel adsorbiert (grüne Kurve) vorliegt. b) Schematische Darstellung der beiden unterschiedlich NTP-funktionalisierten AuKSP. c) Raman-Spektren der unterschiedlich NTP-funktionalisierten AuKSP. Beide Kolloide wurden unter den gleichen Bedingungen bei gleicher Konzentration ($[\text{AuKSP}] = 66 \text{ pM}$) charakterisiert. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 14 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 5 \text{ s}$.

Mal kleiner als das der AuKSP_{NTP, Kern}-Probe. Aus diesem rein qualitativen Vergleich der beiden unterschiedlich NTP-funktionalisierten AuKSP-Proben kann geschlossen werden, dass die Koadsorption des Raman-aktiven Moleküles auf dem Kernpartikel die bessere Variante zur Herstellung von SERS-aktiven AuKSP darstellt. Für eine weitere Maximierung des Raman-Signals pro AuKSP könnten thiolierte aromatische Moleküle synthetisiert werden, welche einen Alkylrest mit einer Trimethylammoniumgruppe in Parastellung am Benzolring besitzen (s. Abb. A.9). Auf diese Weise wäre die maximale Oberflächenkonzentration an Raman-aktiven Molekülen erreicht, wodurch ebenfalls das Raman-Signal maximal würde.^[113]

Durch die vorherigen Experimente konnte gezeigt werden, wie die Raman-Intensität der SERS-aktiven AuKSP durch Variation der Satellitengröße und der Anregungswellenlänge sowie durch die Adsorptionsposition der Raman-aktiven Moleküle maximiert werden kann. Aus diesen Experimenten geht jedoch nicht hervor, ob die funktionalisierten AuKSP Einzelpartikel-Raman-sensitiv sind. Zur Überprüfung dieser Fragestellung werden die AuKSP ($d_{\text{Sat.}} = 16 \text{ nm}$) verwendet, welche die geringste Verstärkung des Raman-Signals in den vorherigen Experimenten gezeigt haben. Das Extinktionsspektrum der AuKSP ist zusammen mit der spektralen Lage der Anregungswellenlänge (rot gestrichelte Linie) in Abb. 5.12 a) dargestellt. Das Extinktionsspektrum dieser AuKSP zeigt die geringste Überlappung mit der anregenden Laserwellenlänge im Vergleich zu den anderen AuKSP, weswegen die geringste Verstärkung des Raman-Signals zu erwarten ist (vgl. Abb. 5.10). Wenn es möglich ist diese AuKSP auf Einzelpartikelniveau nachzuweisen, kann daraus geschlossen werden, dass die anderen AuKSP ebenfalls eine Einzelpartikel-Raman-Sensitivität besitzen.

Für den Nachweis wird ein Arbeitsgruppen intern entwickeltes Lichtblatt-Nanopartikel-Mikroskop verwendet. Mit diesem Aufbau wird simultan das elastische und inelastische Streulicht der Probe detektiert und in einem Graustufenbild die räumliche

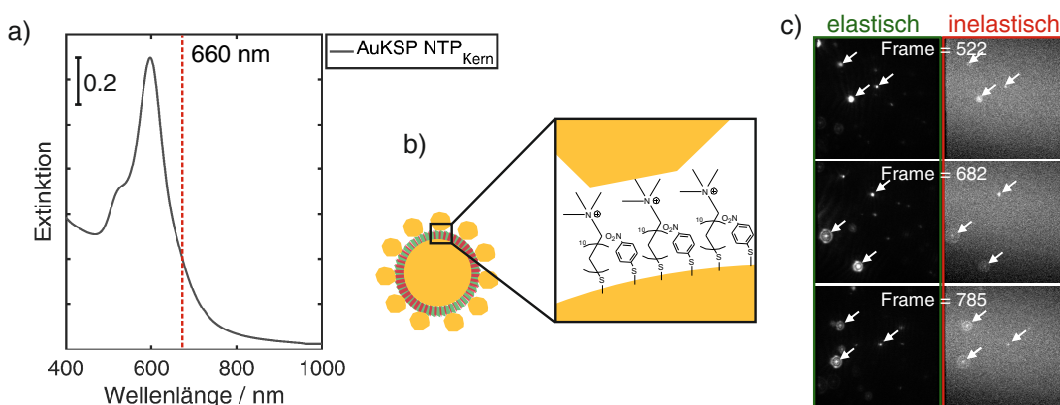


Abb. 5.12: a) Extinktionsspektrum von AuKSP mit koadsorbierten 4-Nitrothiophenol (NTP) auf dem Kernpartikel. Der Durchmesser der Satelliten beträgt $d_{\text{Sat.}} = 16 \text{ nm}$. Rot gestrichelt ist die spektrale Lage der Anregungswellenlänge bei $\lambda_{\text{An.}} = 660 \text{ nm}$ eingezeichnet. b) Schematische Darstellung der verwendeten NTP-funktionalisierten AuKSP. c) Graustufenbilder des elastisch und inelastisch gestreuten Lichtes an den AuKSP, welche mit dem Arbeitsgruppen intern entwickelten Lichtblatt-Nanopartikel-Mikroskop^[114] zur Einzelpartikelanalytik aufgenommen wurde. Es sind drei repräsentative Bilder zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt. Zur besseren Identifizierung wurden die detektierten inelastischen Streuereignisse mit Pfeilen in beiden Kanälen markiert. Der Kontrast der Bilder wurde erweitert. $\lambda_{\text{An.}} = 660 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 100 \text{ ms}$, Gain 200.

Intensitätsverteilung dargestellt. Helle Punkte repräsentieren dabei elastische bzw. inelastische Streuereignisse in der Konfokalebene der zu untersuchenden Probe.^[114,115] Über die Korrelation beider Kanäle erfolgt der Nachweis, ob die Partikel Einzelpartikel-Raman-sensitiv sind. Da mit diesem Aufbau keine spektrale Informationen des inelastischen Streulichtes erhalten werden, kann an dieser Stelle nicht zwischen Fluoreszenz und Raman-Streulicht unterschieden werden. In dem Fall der NTP-funktionalisierten AuKSP kann aus den vorherigen Experimenten die Fluoreszenz ausgeschlossen werden. Drei Graustufenbilder zu unterschiedlichen Zeitpunkten der korrelativen elastischen und inelastischen Streulichtkanäle sind in Abb. 5.12 c) zu sehen. Die inelastischen Streuereignisse wurden zur besseren Identifikation mit Pfeilen gekennzeichnet und den elastischen Streuereignissen zugeordnet. Aufgrund der wesentlich geringeren Streuwahrscheinlichkeit der inelastischen Streuung im Vergleich zu der elastischen Streuung sind nur einige der Raman-Signale der funktionalisierten AuKSP intensiv genug, um das Hintergrundrauschen der Kamera zu überwinden. Dies ist dann möglich, wenn sich die Partikel direkt in der Konfokalebene des Objektives befinden. Wohingegen im elastischen Streukanal die Streuintensität der Partikel groß genug ist, das Rauschen der Kamera zu überwinden ohne sich direkt in der Konfokalebene zu befinden. Dies lässt sich an den stark ausgeprägten Newtonringen im elastischen Streukanal erkennen. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die NTP-funktionalisierten AuKSP eine Einzelpartikel-Raman-Sensitivität bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 660 \text{ nm}$ aufweisen. Unter Berücksichtigung der vorherigen Ergebnisse ist daraus zu schließen, dass alle NTP-funktionalisierten AuKSP mit den unterschiedlichen Satellitendurchmessern eine Einzelpartikel-Raman-Sensitivität bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 632.8 \text{ nm}$ besitzen.

5.4 Synthese von super-sphärischen AuKSP (ssAuKSP)

Die Synthese von super-sphärischen Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (ssAuKSP) stellt ein besonders interessantes System für den Vergleich mit der Theorie dar. Durch die ideale Form des Assemblates aus super-sphärischem Kern- und Satellitenpartikel und einem konstanten Abstand von $G = 2.1 \text{ nm}$ ^[91] eignen sich die ssAuKSP für die Aufklärung fundamentaler Fragestellungen, wie beispielsweise die plasmonische Hybridisierung in den ssAuKSP und dessen Effekt auf die SERS. Die ssAuKSP sind dabei ein deutlich komplexeres System als ein Dimer aus zwei gleich großen AuNP. Im Plasmonhybridisierungsmodell stellt ein Dimer das Analogon zum molekularen Wasserstoff im VSEPR-Modell (VSEPR, *valence shell electron pair repulsion*) dar.^[98] Die Erweiterung des Modells auf komplexere Systeme könnte mit Hilfe der hier vorgestellten ssAuKSP erfolgen.

Des Weiteren können über den Vergleich mit den AuKSP mit nicht idealen Satellitenpartikeln die Morphologieeffekte der Satellitenpartikel auf die LSPR untersucht werden. Die nicht idealen Citrat-stabilisierten Satellitenpartikel weisen eine unregelmäßigere nanoskopische Struktur auf, welches einen Einfluss auf die lokalen elektrischen Feldverstärkungen und damit auf die LSPR und SERS-Aktivität der AuKSP hat. Die zu erwartenden Unterschiede sind jedoch relativ gering, sodass eine Charakterisierung auf Einzelpartikelniveau notwendig ist, um Mittelungseffekte zu umgehen.

Für die Synthese von ssAuKSP über die gleiche elektrostatische Assemblierungsstrategie werden Citrat-stabilisierte super-sphärische Goldnanopartikel (ssAuNP) benötigt. Eine direkte Synthese von Citrat-stabilisierten ssAuNP ist nicht bekannt. Statt dessen wird ein wie in Kap. 3.2.4.3 beschriebener Ligandenaustausch von CTAB mit Citrat durchgeführt (vgl. Abb. 5.13 a)). Die Zetapotentiale (ζ) der ssAuNP deuten auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch der positiv geladenen CTAB-stabilisierten ssAuNP zu den negativ geladenen Citrat-stabilisierten ssAuNP hin. Aus den normierten Extinktionsspektren während des Ligandenaustausches für

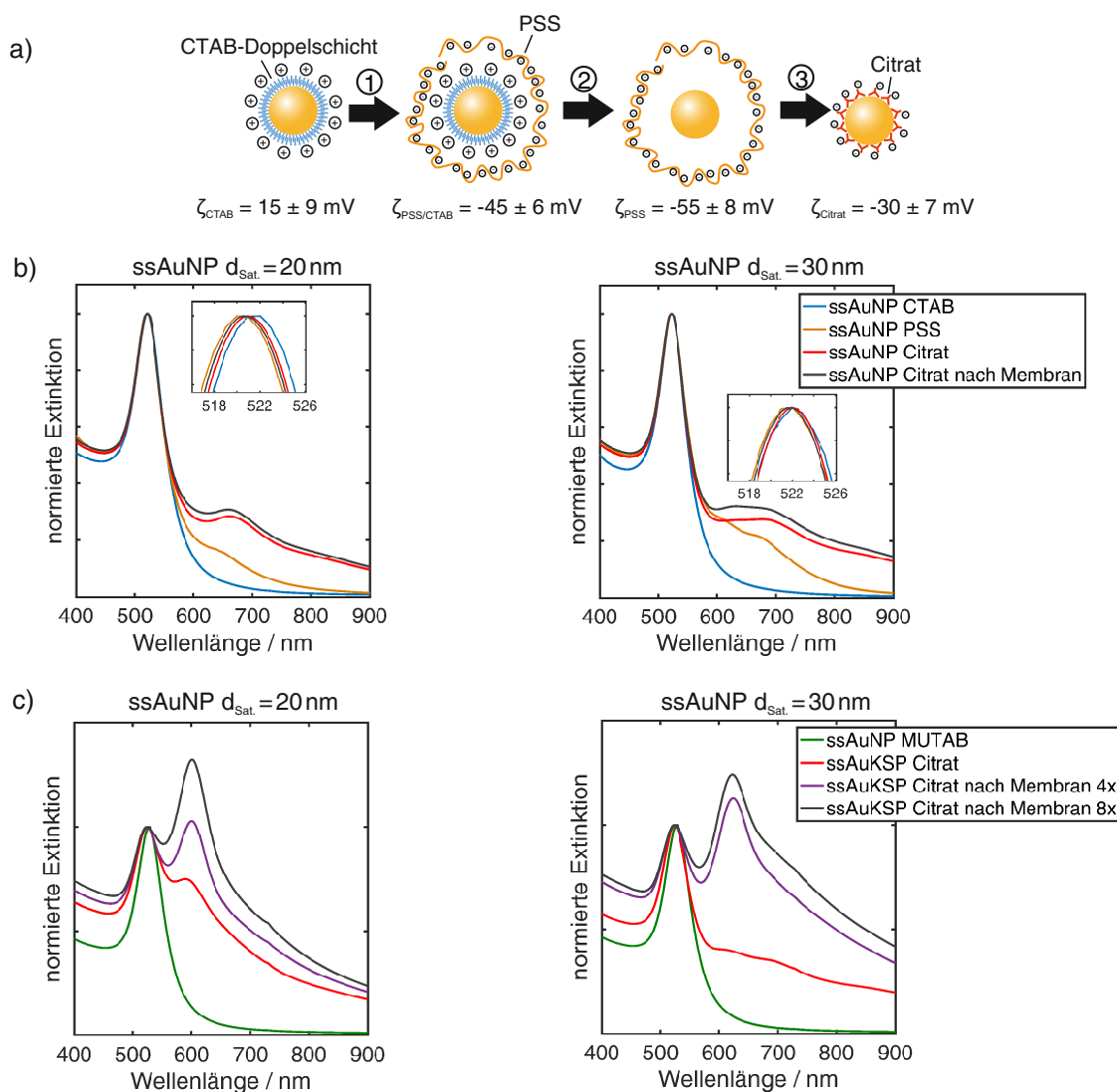


Abb. 5.13: a) Schematische Darstellung des Ligandenaustausches von CTAB mit Citrat und typischen Zetapotentialen (ζ) der ssAuNP mit unterschiedlichen Liganden. b) Normierte Extinktionsspektren der ssAuNP mit einem Durchmesser von $d_{\text{Sat.}} = 20 \text{ nm}$ (links) und $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$ (rechts) der CTAB-stabilisierten ssAuNP, der PSS-stabilisierten ssAuNP nach Schritt ②, der Citrat-stabilisierten ssAuNP nach Inkubation für 12 h und Citrat-stabilisierten ssAuNP nach dem Reinigen (8x) über einer Membran. Die Einschaltbilder zeigen den Bereich der Plasmonenresonanz vergrößert. c) Auf die Partikelmode bei $\lambda_{\text{Par.}} = 526 \text{ nm}$ normierten Extinktionsspektren der ssAuKSP mit einer Satellitengröße von $d_{\text{Sat.}} = 20 \text{ nm}$ (links) und $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$ (rechts) und den MUTAB-funktionalisierten ssAuNP. Die ssAuKSP wurden mit unterschiedlichen Citrat-stabilisierten ssAuNP synthetisiert: Mit Citrat-stabilisierten ssAuNPs nach Inkubation über Nacht (rote Kurve) und mit Citrat-stabilisierten ssAuNPs nach dem Reinigen über einer Membran (4x violette Kurve, 8x graue Kurve).

die beiden unterschiedlich großen ssAuNP lässt sich eine anwachsende spektrale Schulter im Bereich $\lambda = 600 - 800 \text{ nm}$ beobachten (s. Abb. 5.13 b)). Diese weist darauf hin, dass das Kolloid teilweise bei den einzelnen Schritten des Ligandenaustausches aggregiert. Eine weitere Optimierung der Bedingungen ist hier notwendig, um eine Aggregation der ssAuNP zu vermeiden. Aus den beiden Einschaltbildern mit der vergrößerten Darstellung der Plasmonenresonanz ist eine geringe Verschiebung der Maxima zu erkennen. Durch die veränderte dielektrische Umgebung aus schwächer bindenden PSS bzw. Citrat resultiert eine Blauverschiebung der Plasmonenbande. Dem entgegen wirkt die Aggregation der ssAuNP, aus der eine spektrale Rotverschiebung der Plasmonenresonanz folgt. Dennoch lässt sich für beide Partikelgrößen der positive Effekt des Reinigens der ssAuNP über eine Membran in Form einer Blauverschiebung der Extinktionsmaxima beobachten. Diese Blauverschiebung entsteht durch eine Verringerung der dielektrischen Konstante und somit aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Entfernen der Rückstände vom PSS aus der Suspension.

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert, kann die elektrostatische Assemblierung durch die Zugabe von PSS gestoppt werden. Damit ist die Qualität der erhaltenden ssAuKSP sehr sensitiv auf etwaige Rückstände von PSS in der Citrat-stabilisierten ssAuNP-Probe. Es wurden daher drei unterschiedliche Citrat-stabilisierte ssAuNP mit jeweils denselben MUTAB-funktionalisierten ssAuNP ($d_{\text{Kern}} = 51 \text{ nm}$) bei der Synthese der ssAuKSP verwendet. Die auf die Partikelbande bei $\lambda_{\text{Par.}} = 526 \text{ nm}$ normierten Extinktionsspektren der entstandenen ssAuKSP mit zwei unterschiedlichen Satellitenpartikeln ($d_{\text{Sat.}} = 20 \text{ nm}$ und $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$) sowie der MUTAB-funktionalisierten Kernpartikel sind in Abb. 5.13 c) zu sehen. Die ssAuKSP wurden mit drei verschiedenen Citrat-stabilisierten ssAuNP hergestellt, um die Qualität der Reinigung über eine Membran zu überprüfen. Zum einen wurden Citrat-stabilisierte ssAuNP verwendet direkt nach der Inkubation über Nacht, zum anderen wurden Citrat-stabilisierte ssAuNP verwendet, die unterschiedlich oft über eine Membran gereinigt wurden (4x und 8x). Aus den normierten Extinktionsspektren ist eine deutliche Zunahme der Kopplungsbande bei $\lambda_{\text{Kop.}} = 600 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{Kop.}} = 620 \text{ nm}$ bei der Verwendung der häufiger gereinigten ssAuNP zu erkennen. Diese Zunahme der Extinktion kann sowohl aus der Adsorption einer größeren Anzahl von Satelliten- pro Kernpartikel als auch aus einem geringeren Abstand zwischen Satelliten- und Kernpartikel oder aus beiden Punkten zusammen resultieren.

Für eine bessere Aufklärung wurden die Proben mittels TEM charakterisiert (s. Abb. 5.14). Aus den TEM-Aufnahmen der unterschiedlich hergestellten ssAuKSP ist zu entnehmen, dass in allen sechs Fällen Assemblate entstanden sind. Aufgrund der geringen statistischen Relevanz der Aufnahmen, kann an dieser Stelle nur ein Trend festgestellt werden. So scheint die Satellitenanzahl mit zunehmender Reinigung von Rückständen des Ligandenaustausches ($N_{\text{Sat.Citrat}} < N_{\text{Sat.Citrat nach Membran 4x}} < N_{\text{Sat.Citrat nach Membran 8x}}$) zuzunehmen. Aus dem Vergleich mit Abb. 5.5 lässt sich folgern, dass eine Änderung der Anzahl der Satellitenpartikel von $\sim 2-3$ auf $\sim 4-6$ Satelliten- pro Kernpartikel eine geringere Auswirkung auf die spektrale Lage der Kopplungsbande der ssAuKSP hätte. Aus diesem Grund kann nur die Verringerung des Abstandes zwischen Kern- und Satellitenpartikel durch Entfernen der Rückstände in ssAuNP-Probe und die daraus folgende stärkere plasmonische Kopplung zwischen Kern- und Satellitenpartikel verantwortlich sein. Des Weiteren lässt sich die

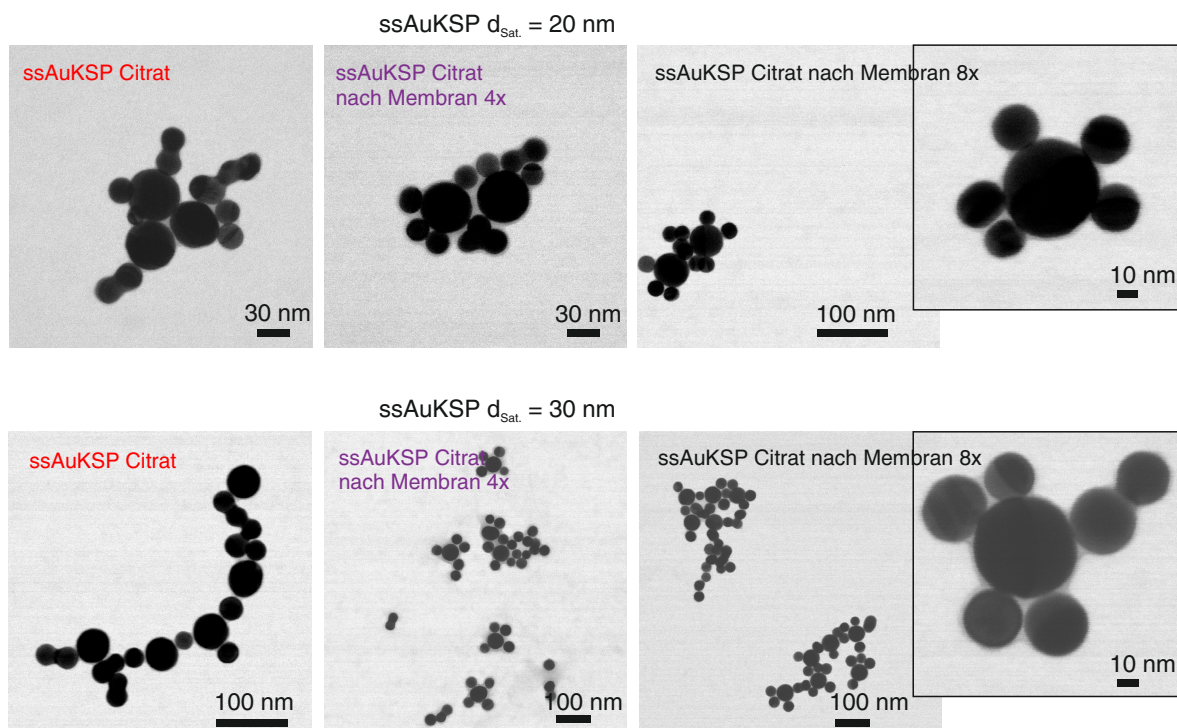


Abb. 5.14: TEM-Aufnahmen von ssAuKSP mit unterschiedlichen ssAuNP (Reihe oben: $d_{\text{Sat.}} = 20 \text{ nm}$, Reihe unten: $d_{\text{Sat.}} = 30 \text{ nm}$). Die ssAuNP wurden direkt nach dem Ligandenaustausch (Spalte links) und nach 4x (Spalte mitte) bzw. 8x (Spalte rechts) für die Assemblierung zu ssAuKSP verwendet.

Aggregation einiger Satellitenpartikel in den TEM-Aufnahmen beobachten, welche während des Ligandenaustausches entstanden sind.(vgl. Abb. 5.14).

Die Synthese von ssAuKSP konnte mit Hilfe eines Ligandenaustausches von CTAB mit Citrat erfolgreich gezeigt werden. Die plasmonische Kopplung zwischen Kern- und Satellitenpartikel hängt dabei stark von den molekularen Rückständen in der ssAuNP-Probe nach dem Ligandenaustausch ab. Für eine weitere Verbesserung der Syntheseroute ist es notwendig die Aggregation der Satellitenpartikel vollständig zu vermeiden oder die entstandenen Aggregate aus der Suspension zu entfernen. Gerade die Abtrennung kleiner Aggregate (Dimere, Trimere,...) ist aufgrund der geringen Massenselektivität nicht über eine einfache Zentrifugation in Wasser möglich und bedarf spezieller Trennverfahren, wie beispielsweise der Dichtegradientenzentrifugation^[116] oder der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (AFFFF, *asymmetric flow field-flow fractionation*).

ssAuKSP mit variablen Abstand

Bisher wurde der Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel bei den AuKSP und ssAuKSP konstant gehalten. Durch die molekulare Funktionalisierung der Satellitenpartikel mit einer selbst-assemblierten Monolage von 11-Mercaptoundecanesäure (MUS) oder 3-Mercaptopropionicsäure (MPS) kann der Abstand bei den ssAuKSP variiert werden. Das Carboxylat der endständige Carbonsäuregruppe führt zu einem negativen Zetapotential ($\zeta_{\text{MPS}} = -12.8 \pm 3.5 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{MUS}} = -8.0 \pm 0.7 \text{ mV}$). Die Synthese wurde wie in Kap.3.2.4.4 beschrieben durchgeführt. Die Funktionalisierung der CTAB-stabilisierten

Satellitenpartikel erfolgt in einem Schritt und ist somit schneller. Außerdem zeigen die MUS- und MPS-funktionalisierten ssAuNP eine höhere Stabilität. Der spektrale Verlauf der Extinktionsspektren von den funktionalisierten ssAuNP und den ssAuNP weicht nur gering voneinander ab (s. Abb. A.7). Diese Abweichungen lassen sich auf eine sehr geringe Aggregation der ssAuNP während der Funktionalisierung und der Änderung der dielektrischen Umgebung erklären (von Wasser zu Ethanol und von CTAB zu MUS bzw. MPS). Die Dicke einer selbst-assemblierten Monolage von MUS, MPS und MUTAB auf den ssAuNP kann über geometrische Überlegungen und aus den experimentellen Daten von Yoon *et al.* auf $d_{\text{MUS}} = 1.6 \text{ nm}$, $d_{\text{MPS}} = 0.7 \text{ nm}$ und $d_{\text{MUTAB}} = 1.6 \text{ nm}$ abgeschätzt werden.^[91] Die Bindungslänge zwischen der Carboxylat- und der Trimethylammonium-Gruppe kann nicht genau bestimmt werden. Es wird daher angenommen, dass die Bindungslänge im selben Bereich wie eine Wasserstoffbrückenbindung liegt.^[117] Damit ergibt sich ein Bindungslängenbereich von $d_{\text{N}^+\text{Me}_3\text{COO}^-} = 0.2 \pm 0.1 \text{ nm}$. Der Abstand zwischen Satelliten- und Kernpartikel ergibt sich für die MPS-funktionalisierten ssAuKSP damit zu $G_{\text{MPS}} = 2.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ und für die MUS funktionalisierten ssAuKSP zu $G_{\text{MUS}} = 3.4 \pm 0.1 \text{ nm}$. Die Änderung des Abstandes um $\Delta G = 0.9 \text{ nm}$ führt zu einer Verschiebung der spektralen Lage der Kopplungsbande im Extinktionsspektrum um $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$ (s. Abb. 5.15 a)). Die stärkere plasmonische Kopplung zwischen Kern- und Satellitenpartikeln zu kleineren Lückenabständen führt zu einer geringeren Anregungsenergie für der Kopplungsmode.

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, dass die ssAuKSP eine homogene Form aufweisen (s. Abb. 5.16). Neben den ssAuKSP lassen sich auf den Übersichtsbildern auch noch ungebundene Satellitenpartikel erkennen. Diese können durch weitere Zentrifugationsschritte aus dem Kolloid entfernt werden. Außerdem lässt sich derselbe Trend wie bei den Citrat-stabilisierten Satellitenpartikeln erkennen (s. Abb. 5.4), dass je kleiner die Satellitenpartikel sind, desto mehr Satellitenpartikel adsorbieren auf dem Kernpartikel. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass in diesem Fall größere Kernpartikel mit einem Durchmesser von $d_{\text{Kern}} = 75 \text{ nm}$ verwendet wurden, sodass die absolute Satellitenanzahl nicht

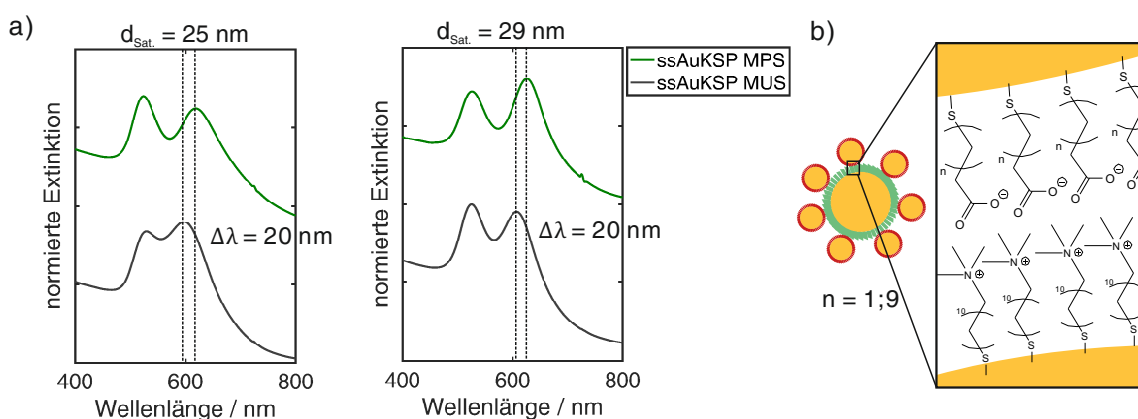


Abb. 5.15: a) Normierte Extinktionsspektren der ssAuKSP mit unterschiedlichen Abständen zwischen Kern- und Satellitenpartikel von $G_{\text{MPS}} = 2.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ und $G_{\text{MUS}} = 3.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ für Satellitenpartikel mit einem Durchmesser von $d_{\text{Sat}} = 25 \text{ nm}$ und $d_{\text{Sat}} = 29 \text{ nm}$. c) Schematische Darstellung der molekularen Wechselwirkung von Satelliten- und Kernpartikeln. Die attraktive elektrostatische Wechselwirkung der Satelliten- und Kernpartikeln erfolgt über die Carboxylat- und Trimethylammoniumgruppe. Der Abstand wird durch eine unterschiedlich lange Alkankette ($n = 2;10$) variiert.

so einfach mit den vorherigen Werten verglichen werden kann. Des Weiteren wurde von einer genauen Analyse der Partikelgrößenverteilung abgesehen, da der Fokus hier auf der Variation des Abstandes zwischen Kern- und Satellitenpartikel liegt.

Die erfolgreiche Synthese der ssAuKSP kann außerdem als weiterer Nachweis für die molekulare Funktionalisierung der ssAuNP mit MUS und MPS angesehen werden. Die molekulare Funktionalisierung in einer ethanolischen PVP-Lösung bietet den Vorteil, dass das Polymer die ssAuNP stabilisiert wohingegen die CTAB-Doppelschicht in ethanolischer Umgebung destabilisiert wird. Die beiden verwendeten Moleküle (MUS und MPS) können dabei aufgrund ihrer starken Oberflächenaffinität das CTAB von der Oberfläche verdrängen. Alle Synthesen wurden ohne Kontrolle über den pH-Wert im neutralen Bereich durchgeführt. Der pH-Wert hat einen Einfluss auf das Zetapotential der MUS- und MPS-funktionalisierten ssAuNP. Im sauren Milieu sind negativere Zetapotentiale zu erwarten, die die Assemblierung der ssAuNP weiter verbessern können. Diese Strategie zeigt großes Potential die Funktionalisierung auf andere Moleküle auszuweiten. Für eine weitere Verkleinerung des Abstandes kann Mercaptoessigsäure verwendet werden. Des Weiteren füllen 4-Mercaptobutansäure und 6-Mercaptohexansäure die Lücke zwischen MUS und MPS, sodass der Abstand bei den ssAuKSP auf Angströmniveau kontrolliert werden kann.

In weiterführenden Experimenten können so die Einflüsse der Satellitengröße, der Satellitenform als auch des Abstandes in den ssAuKSP untersucht werden. Gerade aus

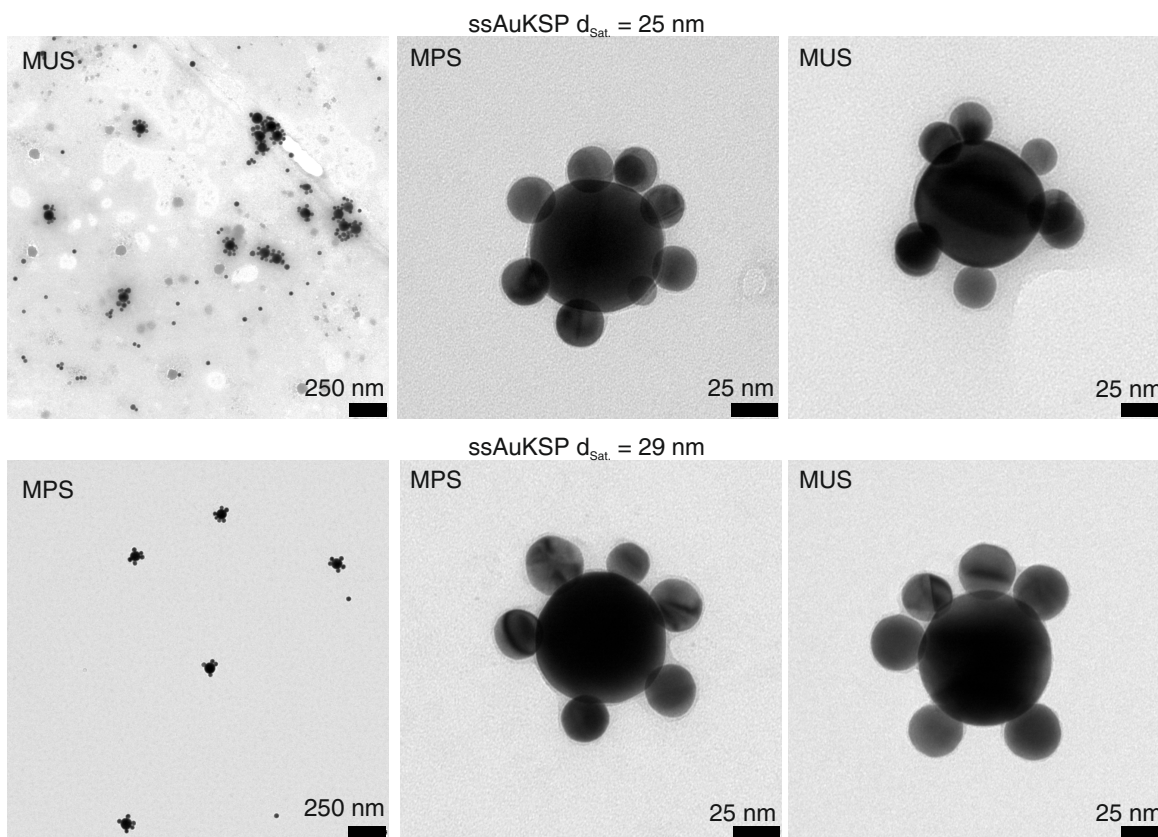


Abb. 5.16: TEM Aufnahmen der ssAuKSP mit unterschiedlichem Abstand und unterschiedlichen Satellitendurchmessern ($d_{\text{Sat.}} = 25 \text{ nm}$ o. 29 nm). Der Durchmesser der Kernpartikel beträgt ungefähr $d_{\text{Kern}} = 75 \text{ nm}$.

Streuspektren auf Einzelpartikelniveau können die Einflüsse der Partikelform und -größe ermittelt werden. Über eine zusätzliche Funktionalisierung des Kernpartikels mit einem Raman-aktiven Molekül können aus Einzelpartikel-SERS-Experimenten Rückschlüsse auf die lokalen elektrischen Feldverstärkungen auf den ssAuKSP in Abhängigkeit der Partikelgröße und -form sowie des Abstandes gezogen werden. Aufgrund der homogenen Struktur der ssAuKSP sind einheitliche Streuspektren und Raman-Intensitäten auf Einzelpartikelniveau zu erwarten.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP) stellt ein sehr variables System zur Herstellung von plasmonisch aktiven Nanopartikeln für die Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie dar. Für eine möglichst effiziente Ausbildung der MUTAB-Monolage auf den Kernpartikeln wurden zunächst die Reaktionsbedingungen der Funktionalisierung untersucht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die entstandenen AuKSP eine hohe Stabilität auch nach mehrmonatiger Lagerung aufweisen. Die Kern- und Satellitenpartikel zeigen eine starke plasmonische Kopplung, welches sich in einer zweiten zu längeren Wellenlänge verschobenen Bande im Extinktionsspektrum (der sogenannten Kopplungsbande) widerspiegelt. Die spektrale Lage der Kopplungsbande kann durch Variation der Satellitengröße in einen gewissen Spektralbereich kontrolliert werden. Ebenso hat die Satellitenanzahl einen großen Einfluss auf die Lage der Kopplungsbande. Dazu wurden die Satellitenpartikel nicht wie typischerweise im Überschuss, sondern in wohl definierten Mengen zu den Kernpartikeln gegeben. Aus den erhaltenden Sättigungskurven kann die Anzahl der Satellitenpartikel abgeschätzt werden. Gerade die sehr hohe Reproduzierbarkeit der Assemblierung zu AuKSP ist ein entscheidender Vorteil zu anderen Assemblierungsmethoden und zeigt damit großes Potential für ein Hochskalieren der Synthese. In ersten Experimenten konnte gezeigt werden, dass die AuKSP mit einer amorphen Silikahülle verkapselt werden können. Auf diese Weise werden die AuKSP stabilisiert und können für biologische und medizinische SERS-Anwendungen einfacher weiter funktionalisiert werden. Das Konzept der elektrostatischen Assemblierung konnte bereits auf die Verwendung von Silbersatellitenpartikeln ausgeweitet werden und zeigt das große Potential dieses auf weitere Materialien auszudehnen. Ein weiterer Parameter stellt die Form der Partikel dar, welcher bisher nicht untersucht wurde. Die Verwendung von kubischen^[118,119] oder stäbchenförmigen Goldnanopartikeln^[120–122], die ebenfalls nach der Synthese zunächst CTAB-stabilisiert vorliegen, erweitern die plasmonische Variabilität der AuKSP.

Die Koadsorption eines zweiten Raman-aktiven Moleküls auf den Kernpartikeln der AuKSP ermöglicht unter Erhalt der Morphologie und der plasmonischen Eigenschaften, die Herstellung von Einzelpartikel-Raman-sensitiven Nanopartikeln. Als Raman-aktive Moleküle eignen sich hierzu sowohl thiolierte aromatische Systeme als auch maßgeschneiderte thiolierte Polyene. Die Einzelpartikel-Raman-Sensitivität der AuKSP wurde mit einem Arbeitsgruppen intern entwickelten Lichtblatt-Nanopartikel-Mikroskop nachgewiesen. Des Weiteren wurde der Einfluss der plasmonischen Eigenschaften auf Verstärkung der Raman-Intensität bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen qualitativ untersucht. Ebenfalls wurde gezeigt, dass die Adsorption der Raman-aktiven Moleküle auf den Satellitenpartikeln zu einer geringeren Verstärkung des

Raman-Signals führt als die Koadsorption der Raman-aktiven Moleküle auf den Kernpartikel.

Ein interessantes System stellen die super-sphärischen AuKSP (ssAuKSP) dar. Aufgrund der nahezu ideal sphärischen Morphologie der Satelliten- und Kernpartikel lassen sich besonders einfach Vergleiche zwischen Theorie und Experiment herstellen, da die Simulation von sphärischen Systemen weniger Randbedingungen benötigt. Über einen Ligandenaustausch von CTAB mit Citrat und anschließender Reinigung der ssAuNP-Probe über eine Membran konnten ssAuKSP hergestellt werden. Die während des Austausches auftretenden leichten Aggregationen der Satellitenpartikel erfordern jedoch eine weitere Verbesserung der Methode, um vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen wie bei der Synthese der AuKSP. Durch die Funktionalisierung der Satellitenpartikel mit zwei unterschiedlichen Carboxylaten wurde eine deutliche Verbesserung der Synthese der ssAuKSP erzielt. Ein weiterer Vorteil dieser Syntheseroute ist die Kontrolle über den Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel, der über die Kettenlänge der verwendeten Mercaptoalkansäure variiert werden kann. Aufgrund ihrer großen morphologischen Homogenität stellen die ssAuKSP ein gutes System zur experimentellen Überprüfung der von Roelli *et al.* vorgestellten Theorie der Optomechnik zur Verstärkung der Raman-Streuung an plasmonischen Nanostrukturen dar.^[123]

Die in diesem Kapitel vorgestellten AuKSP zeigen ein sehr variables und breit einsetzbares System für die Anwendung als so genannte SERS-Markern in biologisch medizinischen Bereichen als auch für die Erforschung der plasmonischen Eigenschaften in Nanoobjekten. Die sehr schnelle Assemblierung und hohe Stabilität der AuKSP führt zu einer sehr reproduzierbaren Synthese. Gerade für die Anwendung als Markierungspartikel (SERS-Marker) ist die Maximierung der Raman-Signals pro Nanostruktur von zentraler Bedeutung. Dies kann zum einen durch Optimierung der plasmonischen Eigenschaften der Partikel (Form, Material, Abstand) als auch über ein maßgeschneidertes Molekül ermöglicht werden. Die maßgeschneiderten Moleküle müssten dazu folgende Kriterien erfüllen: sehr hohe Oberflächenaffinität zum Kernpartikel, Ausbildung einer selbstassemblierten Monolage, großer Raman-Streuquerschnitt, permanente endständige positive Ladung (s. Abb. A.9).

6 SERS an molekular funktionalisierten Goldnanoantennen-Dimeren

6.1 Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Eine Möglichkeit zur Herstellung von maßgeschneiderten Nanoantennen für die ultrasensitive oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie ist die Verwendung von *top-down*-Verfahren, insbesondere die Elektronenstrahlolithographie (EBL, *electron beam lithography*). Die EBL ermöglicht das Schreiben von wohl angeordneten, reproduzierbaren Strukturen unterschiedlicher Morphologie auf einem Substrat. Gerade für die Anwendung in oberflächenverstärkten Techniken wie der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*)^[124], der oberflächenverstärkten Fluoreszenz-Spektroskopie (SEF, *surface-enhanced fluorescence*)^[125] und der oberflächenverstärkten Infrarotabsorptionsspektroskopie (SEIRA, *surface-enhanced infrared absorption*)^[126] können auf diese Weise maßgeschneiderte Nanoantennen hergestellt werden. Mit stark elongierten Goldnanoantennenquadraten wurden durch gezieltes Anregen der transversalen oder der longitudinalen Plasmonenresonanz auf derselben Nanoantenne Moleküle mittels SERS und SEIRA nachgewiesen.^[127] Eine Verstärkung des Fluoreszenz- und des Raman-Signals verschiedener Moleküle ist auf einzelnen Siliziumnanoantennen-Dimeren (SiNA) gezeigt worden, die im Vergleich zu metallischen Nanoantennen nahezu kein Auslöschung der Fluoreszenz auf der Nanoantennenoberfläche zeigen.^[46] Die Anwendung von SiNA in der SEF und SERS wird in Kap.7 tiefer gehend diskutiert. Für die Anwendung in der SERS ist die Erzeugung von hohen lokalen elektrischen Feldverstärkungen auf der Nanoantennenoberfläche essentiell. Diese entstehen an Ecken und Kanten sowie in den Nanokavitäten mit den geringsten Abständen zwischen zwei Nanoobjekten. Die Herstellung von Nanoantennen mit sehr geringen Abständen $G < 10 \text{ nm}$ ist sehr herausfordernd, da der Abstand unterhalb des lateralen Auflösungsvermögens des EBL-Lackes liegt. Das laterale Auflösungsvermögen beschreibt in diesem Fall den minimalen Abstand zweier Nanoobjekte, die mit Hilfe des EBL-Lackes erzeugt werden können. Es ist sowohl von dem Material und der Schichtdicke des Lackes als auch den experimentellen Parametern beim Belichten der Struktur abhängig. Zur Überwindung der Auflösungsgrenze wurden unterschiedliche Methoden entwickelt wie die photochemische Metall-Ablagerung^[128], reaktives Ionen-Ätzen^[129] oder ein Zwei-Zyklen-EBL-Prozess^[55]. Besonders elegant ist hierbei der zuletzt genannte Prozess, da dieser neben der Elektronenlithographie-Einheit keine weiteren Instrumente benötigt und sehr universell für unterschiedliche Morphologien und Materialien einsetzbar ist. An auf diese Weise hergestellten Nanoantennen konnte gezeigt werden, dass unterhalb eines Abstandes von $G \approx 1 \text{ nm}$ die Verstärkung des Raman-Signales aufgrund von Quanteneffekten

wie dem Elektronentunneln wieder abnimmt.^[56] Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Nanoantennenfabrikation ist die Betrachtung der Abstrahlcharakteristik in das Fernfeld. So kann das gerichtete Abstrahlverhalten in Rückstreuung durch eine zusätzliche reflektierende Schicht und/oder einen Ring, der die Nanoantenne umschließt, deutlich verbessert werden.^[55, 130]

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden zwei Strategien zur Fabrikation mittels EBL von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA) für SERS-Anwendungen entwickelt. Die Implementierung eines EBL-Prozesses zur reproduzierbaren Herstellung von Nanostrukturen mit Abständen von $G < 10 \text{ nm}$ stand hierbei im Fokus. Es wurden zwei Verfahren zur Fabrikation von AuNA entwickelt: zum einen ein Zwei-Zyklen-EBL-Prozess zur Herstellung von AuNA bestehend aus zwei nebeneinander liegenden Zylindern, zum anderen ein Verfahren für die Fabrikation gestapelter AuNA mit einer molekularen Zwischenschicht. Die Morphologie der AuNA wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Daneben wurde das elastische Streuverhalten einzelner AuNA charakterisiert sowie nach der molekularen Funktionalisierung der AuNA ebenfalls die Intensität des Raman-Streulichtes der Moleküle auf einzelnen AuNA analysiert. An ausgewählten einzelnen AuNA erfolgte eine tiefergehende Untersuchung der optischen Eigenschaften mit Hilfe von polarisationsaufgelösten Messungen des elastischen und des Raman-Streulichtes.

6.2 Herstellung von Goldnanoantennen auf leitenden Substraten

Zunächst wurde die Herstellung von Nanoantennen unterschiedlicher Formen mittels EBL auf einem leitenden Substrat erprobt. Dazu ist eine p-dotierte Siliziumplatte mit einer 200 nm dicken amorphen SiO_2 -Abstandsschicht verwendet worden. Alle Strukturen wurden durch einen Ein-Zyklus-EBL-Prozess geschrieben. Die Vorgehensweise erfolgte dabei analog zum beschriebenen Zwei-Zyklen-EBL-Prozess (s. Kap. 3.2.5), aber ohne das Aufbringen der zusätzlichen leitfähigen Lackschicht.

Auf dem REM-Aufnahmen in Abb. 6.1 a) sind die Übersichtsbilder von je neun hergestellten Nanoantennen und in b) eine vergrößerte Aufnahme einer einzelnen Nanoantenne dargestellt. Die ganz links gezeigten Dimere aus zwei Zylindern weisen eine sehr runde und gleichmäßige Form auf. Mit einem Durchmesser der Zylinder von $D = 250 \pm 4 \text{ nm}$ und einem Abstand $G = 35 \pm 2 \text{ nm}$ sind diese Nanoantennen jedoch relativ groß und eignen sich daher nur bedingt für ultrasensitive SERS-Anwendungen. In der mittleren und rechten Spalte sind jeweils zwei unterschiedlich große Arrays mit quaderförmigen Nanoantennen zu sehen. Beide Arrays der quaderförmigen Nanoantennen weisen eine gleichmäßige Form auf, jedoch sind die Ecken stark abgerundet. Daraus resultiert, dass die kleinen Quader eine fast elliptische Form annehmen. Dies ist auf das laterale Auflösungsvermögen des verwendeten Lackes zurückzuführen, welches die Fabrikation scharfer Ecken begrenzt. Aufgrund der besseren Kontrolle über die Form der Nanoantennen wurden daher im Folgenden nur Nanoantennen mit zylindrischen Formen geschrieben.

Für spätere Anwendungen in der SERS ist es meistens vorteilhaft, möglichst geringe Abstände in den Nanoantennen herzustellen, um eine größtmögliche Verstärkung des Raman-Signals der zu untersuchenden Moleküle zu erhalten. Zur Erprobung des minimalen Abstandes, der mit

Hilfe eines Ein-Zyklus-EBL-Prozess erreicht werden kann, wurden Pentamere und Heptamere mit kleiner werdenden Zylinderdurchmessern und Abständen geschrieben (s. Abb.6.2). Die Pentamere und Heptamere mit einem Zylinderdurchmesser von $D=230$ nm und einem Abstand von $G=50$ nm weisen eine sehr reproduzierbare Struktur auf (vgl. Abb.6.2 a) links und b) links). Die Pentamere und Heptamere mit einem kleineren Zylinderdurchmesser von $D=130$ nm und einem Abstand von $G=20$ nm zeigen an einigen Stellen eine Überlappung der Zylinder. Bei zu geringen Abständen kollabiert der zurückbleibende Steg aus dem Polymer auf dem Substrat nach dem Entwickeln des Lackes, sodass beim Bedampfen des Goldes keine zwei voneinander getrennten Zylinder entstehen. Durch die elastische und inelastische Streuung der Primärelektronen im EBL-Lack sowie der Rückstreuung der Primärelektronen am Substrat erfolgt ebenfalls die Entwicklung der angrenzenden Lackbereiche.

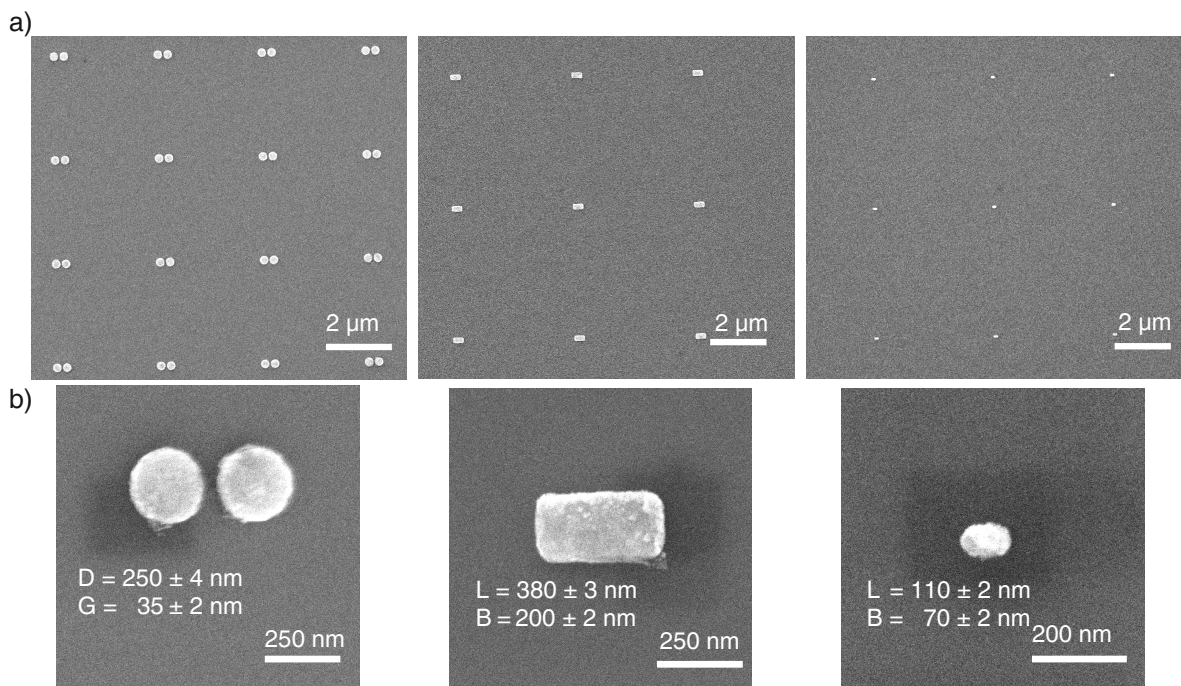


Abb. 6.1: a) REM-Aufnahmen von zylinderförmigen Goldnanoantennen-Dimeren (links) und quaderförmigen Goldnanoantennen (Mitte und rechts) auf einem p-dotierten Siliziumsubstrat mit einer 200 nm dicken amorphen SiO_2 -Schicht. b) Hochauflösende REM-Bilder einzelner Nanoantennen. D =Durchmesser, G =Abstand, L =Länge und B =Breite. $\rho = 270 \mu\text{C cm}^{-2}$, $U_B = 30$ kV, $I_S = 9$ pA.

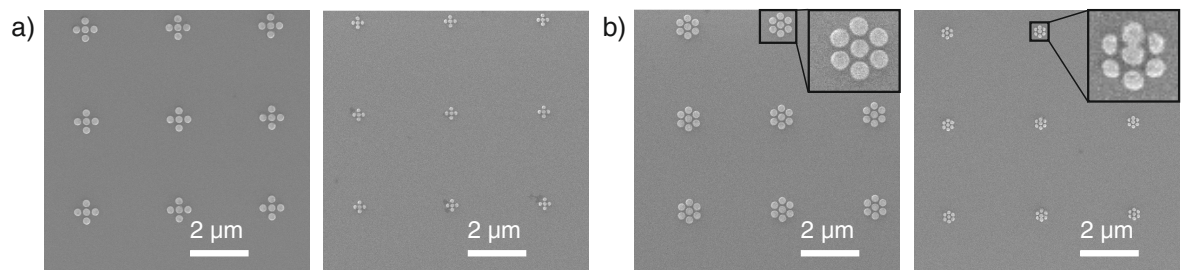


Abb. 6.2: REM-Bilder der a) Pentamere und b) Heptamere aus Zylindern mit einem Durchmesser von $D=230$ nm (links) bzw. 130 nm (rechts) und einem Abstand von $G=50$ nm (links) und $G=20$ nm (rechts), hergestellt auf einem p-dotierten Siliziumsubstrat mit einer 200 nm dicken SiO_2 -Schicht. $\rho = 270 \mu\text{C cm}^{-2}$, $U_B = 30$ kV, $I_S = 9$ pA.

Dieser sogenannte Nachbarschafts-Effekt (*proximity effect*) erschwert das Schreiben von zwei sehr nah benachbarten Strukturen. Daraus folgt ein laterales Auflösungsvermögen für den verwendeten EBL-Lack und den gegebenen experimentellen Parametern von ~ 20 nm im Ein-Zyklen-EBL-Prozess mit dem verwendeten PMMA/MA-Lack, welches nur durch ein anderes Herstellungsverfahren verbessert werden kann. Dazu werden im Folgenden zwei Verfahren diskutiert, mit denen AuNA mit einem Abstand von $G < 20$ nm hergestellt werden können.

6.3 Herstellung von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA)

Für die Nanofabrikation von AuNA mit kleinen Abständen ($G < 10$ nm) wurde ein Zwei-Zyklen-EBL-Prozess verwendet (s. Kap. 3.2.5). Da es für die weitere optisch-spektroskopische Charakterisierung der Proben notwendig ist, transparente Substrate zu verwenden, wurden die Strukturen auf einem Glassubstrat ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) geschrieben. Das nicht leitende Glassubstrat erfordert die Verwendung einer zusätzlichen leitfähigen Lackschicht, um eine Aufladungen des Substrates während der Nanostrukturierung zu vermeiden. Jedoch verschlechtert die zusätzliche Lackschicht das laterale Auflösungsvermögen, sodass für die kleinen Abstände ein Zwei-Zyklen-EBL-Prozess zwingend erforderlich ist.

Die Herausforderung beim Schreiben der AuNA mit Hilfe des Zwei-Zyklen-EBL-Prozesses ist die exakte und reproduzierbare Positionierung des zweiten Nanoantennenzylinders in einem Abstand weniger Nanometer zum ersten Zylinder. Eine zufällige Anordnung zweier Nanoantennenzylinder mit kleinem Abstand ist durch sukzessives Verschieben der Position des zweiten Zylinders relativ zum ersten Zylinder möglich. Diese relative Verschiebung kann sowohl eindimensional als auch zweidimensional erfolgen. Ein Beispiel eines AuNA-Arrays für eine zweidimensionale Verschiebung des zweiten Zylinders gegenüber dem ersten Zylinder (fester Abstand von $1\text{ }\mu\text{m}$) ist in Abb. 6.3 a) dargestellt. Eine Verschiebung des zweiten Zylinders erfolgte in positive x-Richtung von Zeile zu Zeile sowie in positive y-Richtung von Spalte zu Spalte. Der gewünschte kleine Abstand ist dabei nur bei einer AuNA, die in der Abb. 6.3 a) rot markiert ist, von neun AuNA entstanden. Somit ist dieses Verfahren für die Herstellung einzelner AuNA geeignet.

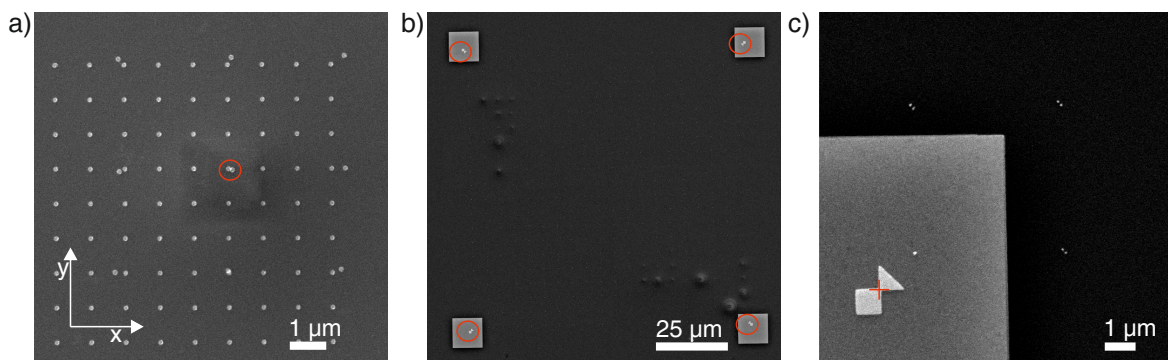


Abb. 6.3: a) REM-Aufnahme eines Arrays von AuNA, die durch sukzessives zweidimensionales Verschieben des zweiten Zylinders relativ zum ersten Zylinder hergestellt wurden. Rot eingekreist ist ein AuNA mit geringem Abstand. b) REM-Bild eines AuNA-Array mit rot eingekreisten Kalibrierungsmarkierungen zur Ausrichtung der Elektronenstrahleinheit. c) Vergrößerte REM-Aufnahme einer Kalibrierungsmarkierung, in der mit einem roten Kreuz die Kalibrierungsposition eingezeichnet ist. $\rho = 270\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$, $U_B = 30\text{ kV}$, $I_S = 9\text{ pA}$.

Für das Schreiben hunderter AuNA mit kleinen Abständen kann es jedoch nicht verwendet werden.

Das exakte und reproduzierbare Schreiben des zweiten Nanoantennenzyllinders ist stark von der Positionskalibrierung der Elektronenstrahleinheit abhängig. Für das Schreiben hunderter AuNA mit den gleichen Abständen werden daher zusätzliche Kalibrierungsmarkierungen im ersten EBL-Prozess auf das Substrat geschrieben (vgl. Abb.6.3 b) und c)). Vor dem Belichten der Probe wird die Elektronenstrahleinheit durch Setzen des Kreuzes auf die Kalibrierungsmarkierung (vgl. Abb.6.3 c)) ausgerichtet. Die quadratische Struktur um die Kalibrierungsmarkierung entsteht durch die kurze zusätzliche Belichtungszeit beim Setzen des Kreuzes.

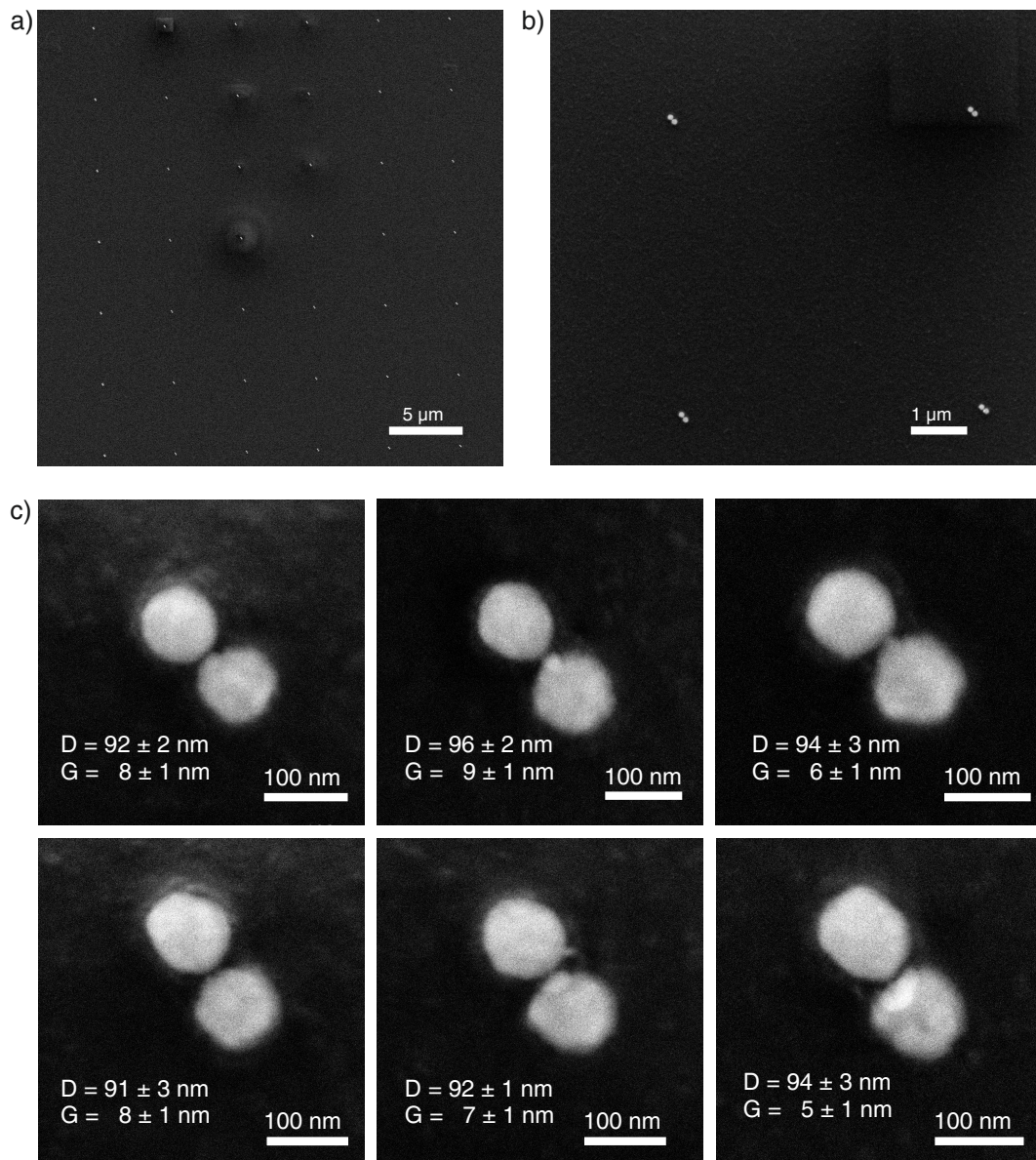


Abb. 6.4: REM-Bilder von AuNA auf einem Glassubstrat hergestellt über einen Zwei-Zyklus-EBL-Prozess. a) und b) REM-Übersichtsbild von AuNA, welche mit einem Abstand von 5 µm voneinander hergestellt wurden. c) Hochauflösende REM-Aufnahmen von sechs repräsentativen AuNA, dessen Durchmesser D und Abstand G mittels Graustufenprofil ermittelt wurde (vgl. Abb. 6.5). $\rho = 270 \mu\text{C cm}^{-2}$, $U_B = 30 \text{ kV}$, $I_S = 9 \text{ pA}$.

Ein REM-Bild eines Arrays von 7x6 AuNA, hergestellt mit Hilfe eines Zwei-Zyklen-EBL-Prozess, ist in Abb. 6.4 a) zusammen mit einer vergrößerten Aufnahme eines 2x2 Arrays in b) zu sehen. Die sechs hochauflösenden REM-Bilder (s. Abb. 6.4 c)) zeigen repräsentative AuNA mit einem mittleren Durchmesser von $\bar{D} = 93 \pm 2$ nm sowie einem mittleren Abstand von $\bar{G} = 7 \pm 1$ nm. Zur Bestimmung des Zylinderdurchmessers und des Abstandes wurde ein Linienprofil der Graustufen mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ berechnet. Ein exemplarisches Linienprofil entlang der Längsachse des AuNA ist in Abb. 6.5 dargestellt. Die Messgenauigkeit wurde aus den Abstandsmessungen ermittelt.

Aus den elektronenmikroskopischen Charakterisierungen der AuNA geht hervor, dass die AuNA eine einheitliche Form und Größe besitzen. Die nicht gewollte Drehung der Längsachse der Antennen um ca. 45° ist auf Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung der Elektronenstrahleinheit zurückzuführen. Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe eines Zwei-Zyklen-EBL-Prozesses reproduzierbare AuNA mit Abständen $G < 10$ nm hergestellt werden können. Diese AuNA eignen sich aufgrund der hohen Feldverstärkungen in den Lücken als plasmonisch aktives Substrat für die SERS. Zusätzlich zu der bildgebenden Charakterisierung der Nanoantennen wurden einzelne AuNA ebenfalls spektroskopisch mittels lokalisierter Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (LSPR-Spektroskopie) und oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS) charakterisiert.

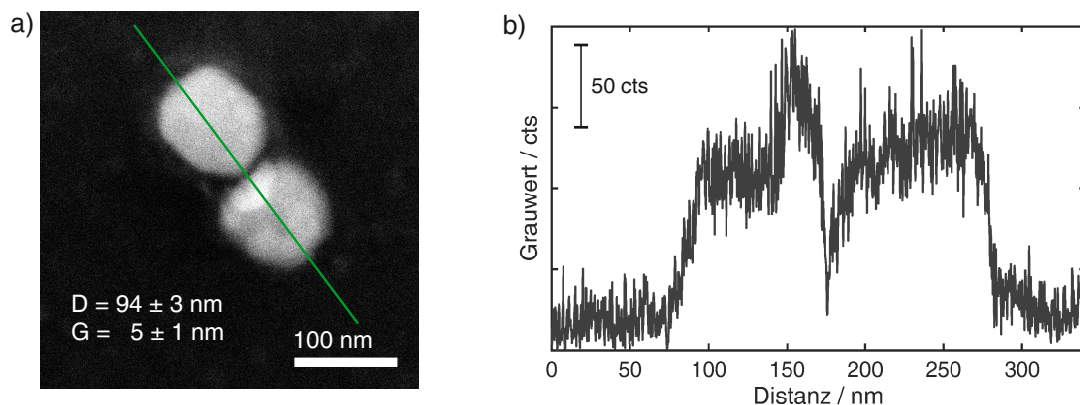


Abb. 6.5: a) REM-Bild eines Goldnanoantennen-Dimers. Entlang der grünen Linie wurde das Graustufenprofil erstellt. b) Graustufen in Abhängigkeit der Distanz zur Analyse des Durchmessers D und Abstandes G .

6.3.1 Lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie an AuNA

Zur genaueren optischen Analyse der hergestellten AuNA wurden vier Antennen mit unterschiedlichen Abständen ausgewählt. Die hochauflösenden REM-Bilder der vier unterschiedlichen AuNA sind in der Abb. 6.6 a) so angeordnet, dass der Abstand von unten nach oben abnimmt, bis hin zu einer Überlappung der beiden Zylinder (violette Markierung) der AuNA. Die dazugehörigen elastischen optischen Streuspektren der einzelnen AuNA sind in der Abb. 6.6 b) dargestellt. Alle folgenden Einzelpartikel-Spektren wurden mit einem Freistrahlaufbau (s. Kap. 3.7.1) in Vorwärtsstreuung detektiert. Für das blaue, grüne und graue Spektrum sind zwei deutlich voneinander getrennte Banden zu erkennen. Die Bande bei niedrigeren Wellenlängen kann der transversalen Plasmonenresonanz der beiden

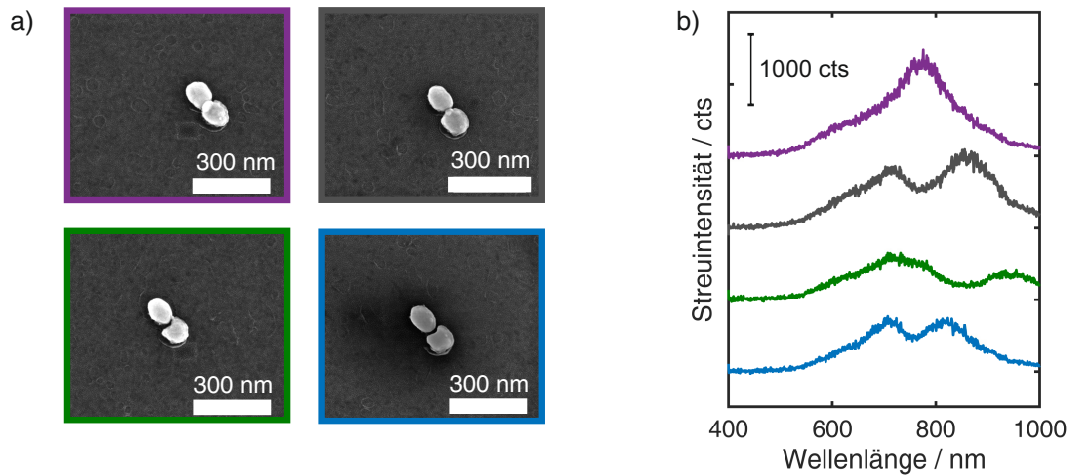


Abb. 6.6: a) REM-Bilder von einzelnen AuNA, die mit Hilfe eines Zwei-Zyklen-EBL-Prozess hergestellt wurden. b) Dazugehörige gestapelte LSPR-Spektren von einzelnen AuNA. $t_{\text{int.}} = 10$ s.

einzelnen Zylinder der AuNA zugeordnet werden. Diese Resonanz ist bei der violetten Kurve nur als Schulter zu identifizieren. Die zweite Bande bei höheren Wellenlängen wird der Dipol-Dipol-Kopplungsbande bei longitudinaler Anregung der AuNA zugeschrieben. Die spektrale Lage der Kopplungsbande hängt sehr stark von dem Abstand ab und verschiebt sich mit kleiner werdenden Abständen zu höheren Wellenlängen. Bei sehr kleinen Abständen $G < 1$ nm treten Quanteneffekte^[56, 131] auf, die zu einer erneuten Blauverschiebung der Kopplungsbande führen. Das blaue und graue Streuspektrum in Abb. 6.6 b) zeigen, wie aus den REM-Bildern erwartet, eine spektrale Rotverschiebung der Kopplungsbande bei abnehmenden Abstand.^[132] Das grüne Streuspektrum zeigt eine noch stärkere spektrale Rotverschiebung der Bande, welches auf den sehr kleinen Abstand an der oberen rechten Seite der AuNA zurückzuführen ist. Durch die Überlappung der Zylinder der violett markierten AuNA ist die spektrale Lage der Kopplungsbande im Streuspektrum blauverschoben zu den Banden der anderen AuNA.

Für eine genauere Untersuchung der optischen Streuspektren wurden von den grün und violett markierten AuNA polarisationsaufgelöste LSPR-Spektren aufgenommen. Für eine optimale Kurvenanpassung an die experimentellen polarisationsaufgelösten Streuspektren wurden drei Lorentz-Profile mit fixierter Wellenlängenposition an die jeweiligen Maxima angenähert. Die Anzahl und spektrale Lage der angenäherten Lorentz-Profile wurden jeweils aus einer vorab durchgeführten Annäherung ermittelt. Drei exemplarische Streuspektren für 320° , 220° und 100° sind zusammen mit den angenäherten Lorentz-Profilen und der Superposition aus den drei Kurven in Abb. 6.7 abgebildet. Aus der Darstellung in Polarkoordinaten (s. Abb. 6.7 c)) können die Lorentz-Profile den transversalen und longitudinalen Plasmonenmoden zugeordnet werden. Die Orientierung der AuNA entspricht der Orientierung in der REM-Aufnahme in Abb. 6.7 a). Damit werden die Beiträge der Lorentz-Profile bei $\lambda = 610$ nm und $\lambda = 675$ nm einer transversalen Plasmonenresonanz der AuNA zuordnet. Der Beitrag des Lorentz-Profils bei $\lambda = 770$ nm resultiert aus einer longitudinalen Plasmonenresonanz, welches an dem um $\phi = 90^\circ$ phasenverschobenen Maximum deutlich wird. Die geringe Rotverschiebung der longitudinalen gegenüber der transversalen Plasmonenresonanz untermauert die Hypothese, dass in diesem

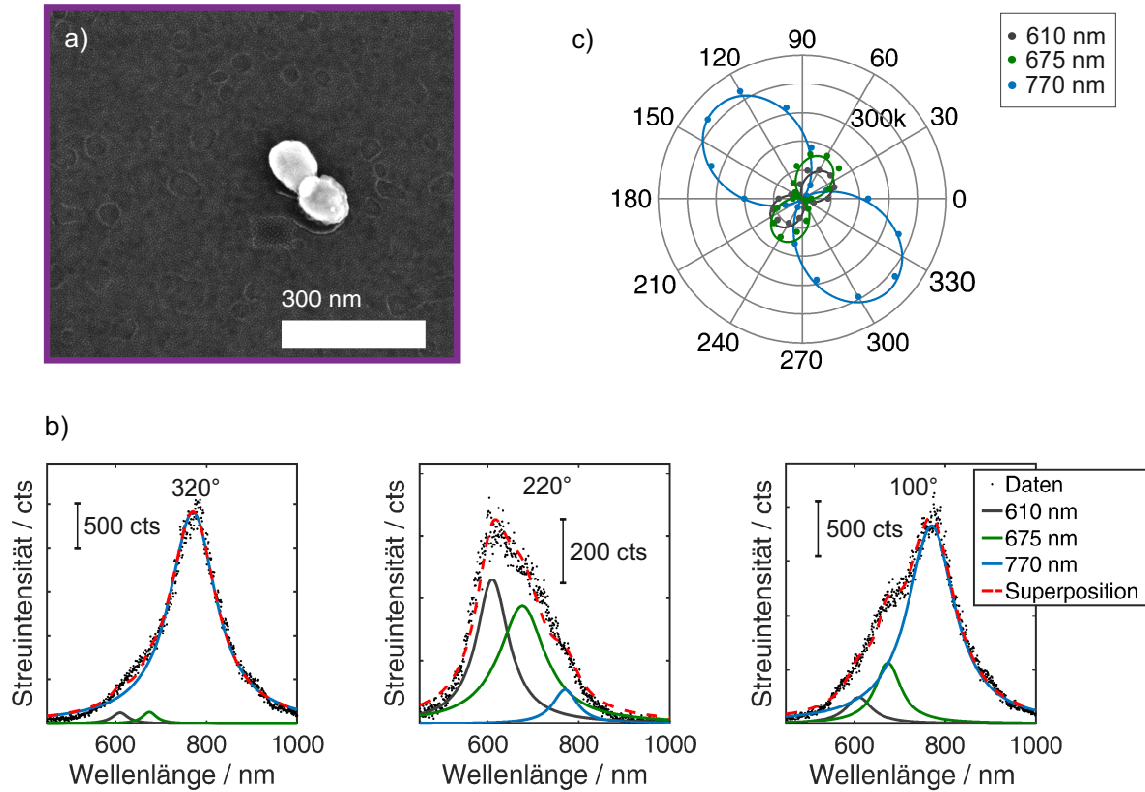


Abb. 6.7: a) REM-Bild der AuNA, das mit Hilfe eines Zwei-Zyklus-EBL-Prozess hergestellt wurden. b) Exemplarische polarisationsaufgelöste Streuspektren für drei verschiedene Analysatorwinkelstellungen. Es wurden drei Lorentz-Profile (grau, grün und blau) für die Anpassung (Superposition rot) an die experimentellen Daten (schwarze Punkte) benutzt. $t_{\text{int.}} = 10 \text{ s}$. c) Bandenflächen der angenäherten Lorentz-Profile in Abhängigkeit des Polarisationswinkels in Polarkoordination. Die Orientierung der AuNA entspricht der REM-Aufnahme in a). Die Werte der angenäherten Bande bei $\lambda = 610 \text{ nm}$ und $\lambda = 675 \text{ nm}$ wurde zur besseren Sichtbarkeit mit zwei multipliziert. Die Datenpunkte wurden mittels einer Winkelfunktion (gestrichelte Kurven) der Form $f(\theta) = a \cdot \cos^2(\theta + b) + c$ angenähert.

Fall die Zylinder der Nanoantenne überlappen. Aus dem REM-Bild (s. Abb. 6.7 a)) lässt sich erkennen, dass die beiden Zylinder leicht oval und zueinander gekippt stehen. Zudem weisen die Zylinder einen unterschiedlichen Durchmesser auf. Diese Unterschiede können über die polarisationsaufgelösten Streuspektren bestätigt werden. Die Verkippung spiegelt sich in der relativen Verschiebung der beiden Datensätze für die transversale Plasmonenresonanz in der Polarkoordinatenauftragung wider. Die verschiedenen Durchmesser der Zylinder führen zu einer Verschiebung der spektralen Lage des Lorentz-Profils von $\lambda = 610 \text{ nm}$ hin zu $\lambda = 675 \text{ nm}$.

Eine weitere polarisationsaufgelöste LSPR-Messung wurde an dem aus Abb. 6.6 grün markierten AuNA durchgeführt. Erneut sind drei exemplarische Streuspektren (s. Abb. 6.8 b)) der im REM-Bild dargestellten AuNA (vgl. Abb. 6.8 a)) gezeigt. Die angenäherten Lorentz-Profile für konstante Wellenlängenpositionen bei $\lambda = 600 \text{ nm}$, $\lambda = 730 \text{ nm}$ und $\lambda = 930 \text{ nm}$ zeigen eine starke Polarisationsabhängigkeit (s. Abb. 6.8 c)). Aus der Darstellung in Polarkoordinaten ist leicht ersichtlich, dass das Lorentz-Profil bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ einer transversalen Plasmonenresonanz der Nanoantenne zugeordnet werden kann. Die Lorentz-Profile bei $\lambda = 730 \text{ nm}$ und $\lambda = 930 \text{ nm}$ repräsentieren hingegen den Streuanteil, der durch die longitudinale Plasmonenresonanz

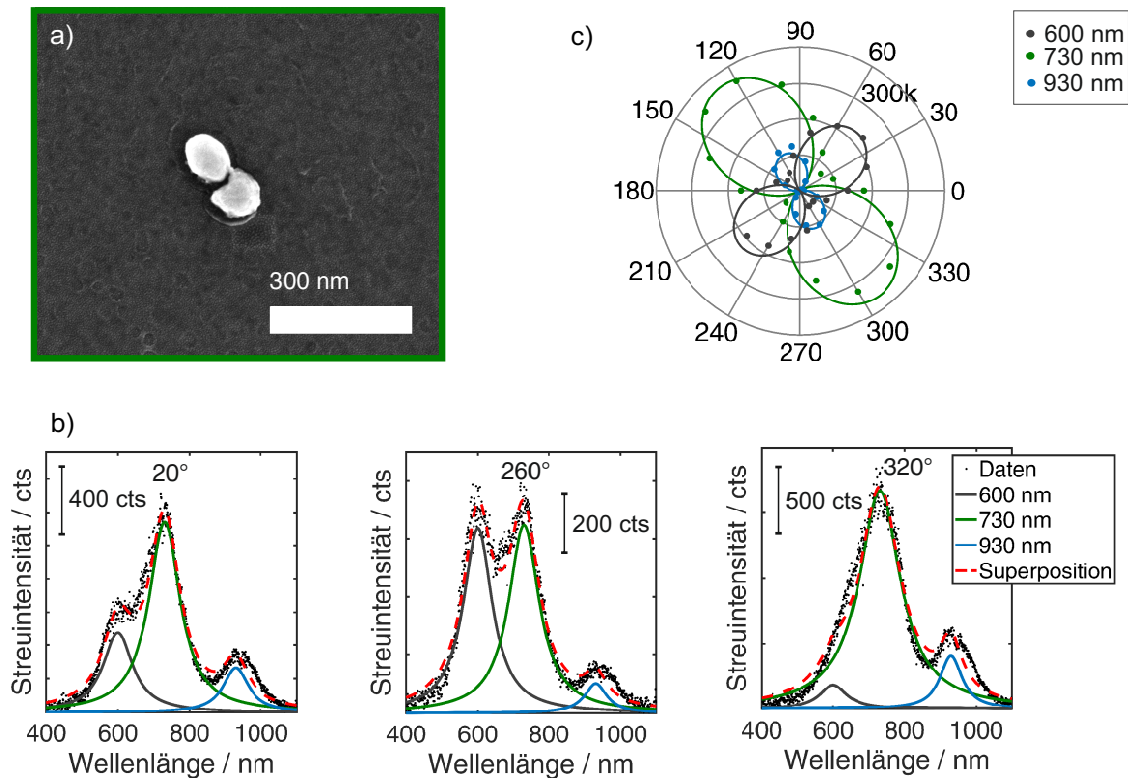


Abb. 6.8: a) REM-Bild des AuNA, das mittels Zwei-Zyklus-EBL-Prozess hergestellt wurden. b) Exemplarische polarisationsaufgelöste Streuspektren für drei verschiedene Analysatorwinkelstellungen. Es wurden drei Lorentz-Profile (grau, grün und blau) für die Anpassung (Superposition rot) an die experimentellen Daten (schwarze Punkte) berechnet. $t_{\text{int.}} = 10$ s. c) Bandenflächen der angenäherten Lorentz-Profile in Abhängigkeit des Polarisationswinkels in Polarkoordination. Die Werte der angenäherten Bande bei $\lambda = 600$ nm und $\lambda = 730$ nm wurden zur besseren Sichtbarkeit mit zwei multipliziert. Die Orientierung der AuNA entspricht der REM-Aufnahme in a). Die Datenpunkte wurden mittels einer Winkelfunktion der Form $f(\theta) = a \cdot \cos^2(\theta+b)+c$ angenähert (gestrichelte Kurven).

hervorgerufen wird. Aller Voraussicht nach handelt es sich bei beiden Beiträgen um eine Dipol-Dipol-Kopplungsbande, die aufgrund von unterschiedlichen Abständen entstanden ist. Die grüne Kurve repräsentiert dabei die Kopplungsbande mit dem größten Streuanteil, welche aus der plasmonischen Kopplung der beiden Zylinder ($D \approx 90$ nm) mit einem Abstand von $G \approx 9$ nm resultiert. Die deutlich weiter rotverschobene zweite Kopplungsbande bei $\lambda = 930$ nm ist vermutlich durch den kleineren Abstand von $G = 1-3$ nm entstanden (vgl. Abb. 6.8 a) obere rechte Seite der Nanoantennenlücke). Der geringere Beitrag dieser Bande sowie die relative Verkippung zur anderen Kopplungsbande (grün zu blaue Kurve) weisen darauf hin, dass dieser sehr kleine Abstand nicht auf der Längsachse der AuNA liegt. Dies ist im Einklang mit der REM-Aufnahme, die eine Verjüngung des Abstandes der AuNA zur oberen rechten Seite zeigt. Jedoch ist das laterale Auflösungsvermögen nicht ausreichend, um diesen geringen Abstand darzustellen.

Über die Charakterisierung mit der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie werden zerstörungsfrei nanoskopische Informationen über die Probe erhalten, wie beispielsweise der Abstand und die Größe der Nanoantennen. Die Zusammensetzung der Streuspektren aus den transversalen und longitudinalen Plasmonenmoden kann aus den polarisationsaufgelösten Streuspektren erhalten werden. Jedoch werden die Streueigenschaften

der Strukturen auch durch die Rauheit^[133] oder das umgebene Medium^[134] stark beeinflusst, was die Interpretation der Spektren erschwert. Des Weiteren sei auf die Besonderheit des verwendeten Aufbaues hingewiesen, bei dem die Streustrahlung in nicht wie häufig in Rückstreuung, sondern in Vorwärtstreuung detektiert wird. Für ideale Dipolstrahler sind beide Streuverhalten gleich. Als ideale Dipolstrahler können im Allgemeinen Objekte betrachtet werden, die sehr viel kleiner als die anregende Wellenlänge sind. Die AuNA liegen allerdings in einem Größenbereich, in dem Unterschiede zwischen Vorwärts- und Rückstreuung auftreten können.^[135]

6.3.2 Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie an AuNA

Zur weiteren Raman-spektroskopischen Charakterisierung der AuNA wurden die Probe für 12 h in eine 5 mM ethanolische Lösung von 4-Nitrothiophenol (NTP) getaucht. Die Probe wurde anschließend mit Ethanol gespült und unter Druckluft getrocknet. Die Raman-spektroskopische Charakterisierung erfolgte an dem in Kap. 3.7.1 beschriebenen Freistrahlaufbau. Somit ist eine Korrelation der LSPR-Spektren mit den dazugehörigen SERS-Spektren auf Einzelantennen-Niveau möglich. Je drei exemplarische Raman-Spektren der funktionalisierten AuNA für verschiedene Laserpolarisationen sind in Abb. 6.9 b) dargestellt. Wie bereits in Kap. 4 beschrieben, ist die intensivste Raman-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Nitrovalenzschwingung von NTP zuzuordnen. Zur Bestimmung der Polarisationsabhängigkeit der Raman-Intensität in Bezug auf die Laserpolarisation wurden die Raman-Banden mit einem Lorentz-Profil angenähert und der Flächeninhalt der Profile gegen die Laserpolarisation in Polarkoordinaten dargestellt (s. Abb. 6.9 a)). Beide untersuchten AuNA zeigen sowohl eine sehr ähnliche Polarisationsabhängigkeit als auch absolute Raman-Intensität. Auffällig ist, dass in beiden Fällen die berechneten Raman-Bandenflächen bei einer transversalen Anregung der Nanoantenne nur auf etwa die Hälfte sinken. Dies steht im Einklang mit den zuvor bestimmten polarisationsaufgelösten elastischen Streuspektren, aus denen hervorgegangen ist, dass die transversale Plasmonenresonanz bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ angeregt werden kann. Die longitudinale Plasmonenresonanz der beiden Antennen liegt jedoch bei über $\lambda > 700 \text{ nm}$, sodass es bei der Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ zu keiner effizienten Anregung kommt. Bei der Anregung der longitudinalen Plasmonenresonanz sind dennoch die größeren Verstärkungen des Raman-Signals zu erwarten und zwar aufgrund der höheren absoluten Streuintensität (vgl. Abb. 6.7 u. 6.8) sowie den zu erwartenden hohen lokalen elektrischen Feldstärken in der Lücke der AuNA. Weiterhin führen die strukturellen Inhomogenitäten der Nanoantenne zu einer Abweichung von der idealen Polarisationsabhängigkeit. Für eine AuNA aus zwei gleich großen Zylindern, die in einem Punkt ihren geringsten Abstand von $G < 10 \text{ nm}$ haben und daraus resultierend eine longitudinale Plasmonenresonanz bei $\lambda = 640 \text{ nm}$ aufweisen, lässt sich die ideale polarisationsabhängige Raman-Intensität erwarten. Diese kann durch eine Winkelfunktion der Form $f(\theta) = a \cdot \cos^2 \theta$ beschrieben werden. Für eine weitere Optimierung der AuNA muss zum einen der Durchmesser der Nanoantenne verringert werden, um die Anregung der longitudinalen Plasmonenresonanz bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ zu verbessern. Zum anderen muss die Symmetrie erhöht und die Oberflächenrauigkeit der Nanozylinder verringert werden.

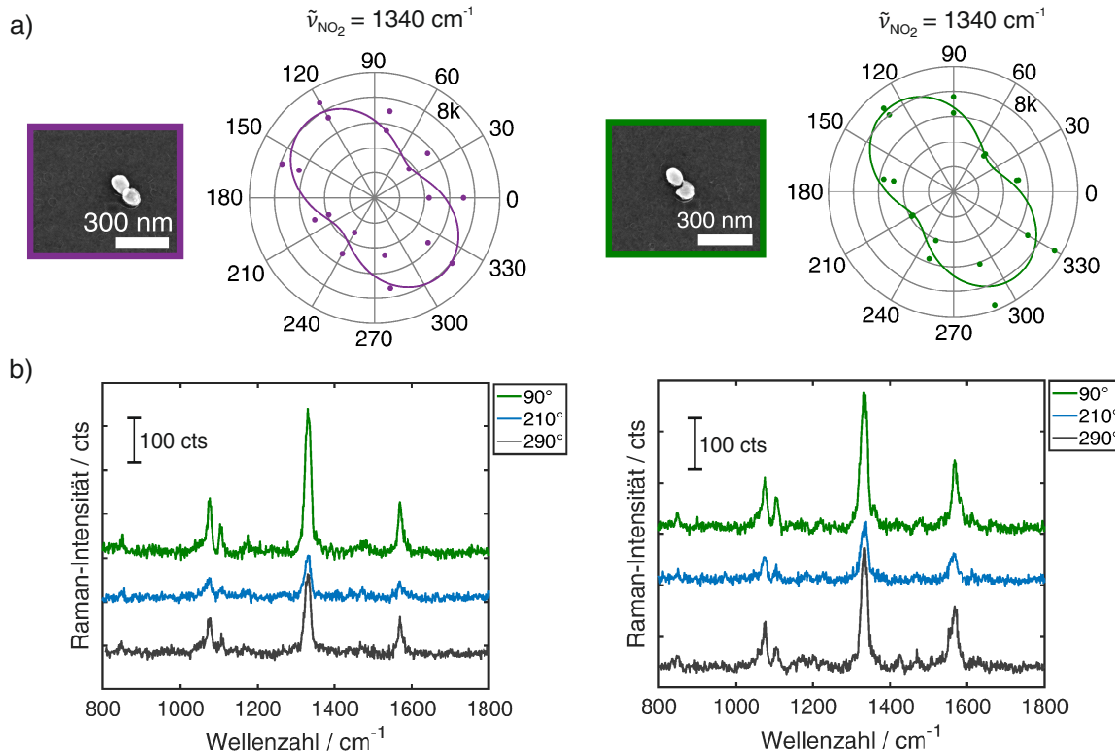


Abb. 6.9: a) REM-Bilder der Raman-spektroskopisch charakterisierten Goldnanoantennen-Dimere und integrierte Raman-Intensität der Nitrovalenzschwingung bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit der Laserpolarisation in Polarkoordinaten. Die Orientierung der AuNA entspricht der REM-Aufnahme. Die berechneten Datenpunkte wurden mit einer Winkelfunktion der Form $f(\theta) = a \cdot \cos^2(\theta+b)+c$ angenähert. b) Je drei exemplarische Raman-Spektren der mit NTP funktionalisierten Goldnanoantennen-Dimeren bei unterschiedlichen Laserpolarisation (90° , 210° und 290°). $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 10 \mu\text{W}$, $t_{\text{Int.}} = 20 \text{ s}$, Objektiv 100x NA 0.9.

Die Raman-spektroskopische Charakterisierung zweier exemplarisch ausgewählter AuNA hat gezeigt, dass die Nanoantennen eine Einzelantennen-Raman-Sensitivität aufweisen und ein reproduzierbares Raman-Signal liefern. Aus den polarisationsaufgelösten Raman-Messungen kann die Qualität wie die Einheitlichkeit der beiden Zylinder und die Lückenmorphologie der AuNA abgeleitet werden. Für ein ideales AuNA ist die sehr charakteristische Polarisationsabhängigkeit (Anisotropie) zu erwarten, sodass diese als Maß für die Qualität der Nanoantenne herangezogen werden kann.

6.4 Herstellung von gestapelten Goldnanoantennen-Dimeren

Neben den konventionellen AuNA wurde ebenfalls eine Fabrikationsroute für gestapelte Goldnanoantennen-Dimere (geAuNA) entwickelt. In Kap 3.2.5 ist die Fabrikationsroute der geAuNA beschrieben und schematisch dargestellt, bei der die beiden Zylinder der Nanoantenne über eine molekulare Schicht aus NTP voneinander getrennt sind. Zur Ausbildung der molekularen Schutzschicht müssen verschiedene Parameter erfüllt sein: Das Molekül bildet eine dichte monomolekulare Schicht aus. Das verwendete Lösungsmittel löst während der Ausbildung der Monolage nicht den verwendeten EBL-Lack auf. Das Molekül hat einen großen Raman-Streuquerschnitt und kann damit selbst detektiert werden oder ermöglicht die Einbettung

eines solchen Moleküls in das molekulare Netzwerk.

Es wurden drei verschiedene Moleküle getestet: Zwei aromatische Thiole (NTP, 4-Nitrothiophenol und BDT, 1,4-Benzoldithiol) und ein thioliertes Polymer (PEG-SH, Polyethylenglykoldimethyletherthiol) mit einem eingebetteten Raman-Farbstoff (CRh, 5,6-Carboxyrhodamin). In Abb. 6.10 sind die Raman-Spektren eines einzelnen geAuNA mit den unterschiedlichen molekularen Schichten sowie deren Strukturformeln dargestellt. Die Raman-Spektren der Nanoantennen mit der aromatischen Zwischenschicht zeigen die typischen Valenzringschwingungsmoden bei $\tilde{\nu}_{C-C} = 1080 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu}_{C=C} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ sowie die symmetrische Nitrovalenzschwingung bei $\tilde{\nu}_{NO_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ im Falle des NTPs. Für die molekulare Schicht aus PEG-SH mit CRh lassen sich die Schwingungsmoden der Xanthemeinheit des CRh bei $\tilde{\nu}_{Xan.,1} = 1365 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{Xan.,2} = 1615 \text{ cm}^{-1}$ erkennen.^[136] Es sind noch weitere Raman-Banden zu beobachten, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das SERS-Spektrum wird zudem von einem starken Fluoreszenzhintergrund überlagert. Aus allen drei Messungen lässt sich erkennen, dass die entstandenen geAuNA eine Einzelantennen-Raman-Sensitivität aufweisen. Jedoch kann keine eindeutige Aussage über die Morphologie der hergestellten geAuNA getroffen werden.

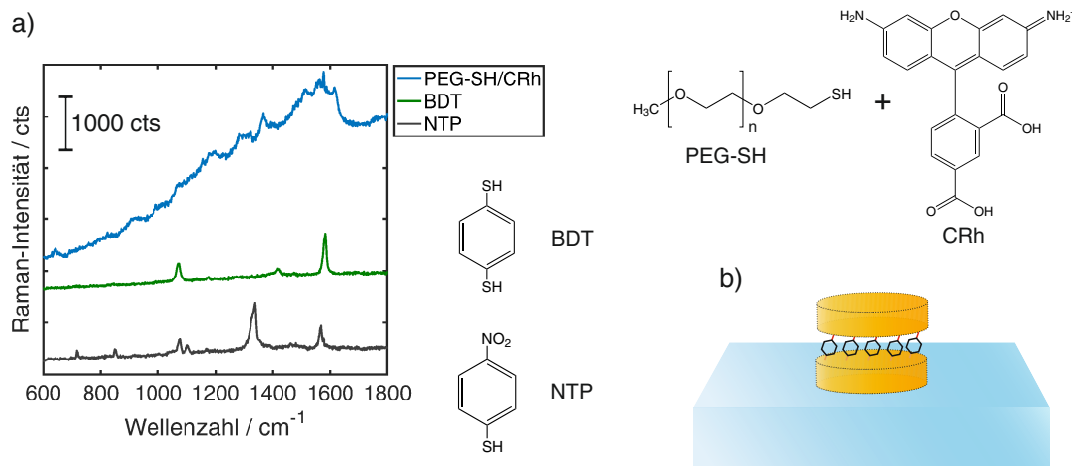


Abb. 6.10: a) Raman-Spektren einzelner geAuNA mit unterschiedlichen molekularen Schichten und deren Strukturformeln. (PEG-SH, Polyethylenglykoldimethyletherthiol, $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$; CRh, 5,6-Carboxyrhodamin; BDT, 1,4-Benzoldithiol; NTP, 4-Nitrothiophenol) b). Eine schematische Darstellung des gestapelten Goldnanoantennen-Dimeres im Falle des NTPs ist in c) gezeigt. $\lambda_{An.} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 120 \mu\text{W}$ (NTP, BDT), $200 \mu\text{W}$ (CRh), $t_{Int.} = 60 \text{ s}$ (NTP, BDT), 30 s (CRh).

Für eine detaillierte Analyse der geAuNA wurden daher polarisationsaufgelöste LSPR- und Raman-Spektren exemplarisch für die molekulare Schicht aus NTP an einer einzelnen geAuNA aufgenommen. Aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass alle Strukturen eine gleichmäßige runde Form aufweisen (s. Abb. 6.11 a)). Der Abstand der gestapelten Zylinder von ca. $G \approx 1 \text{ nm}$ lässt sich aus dieser Perspektive nicht erkennen, jedoch wäre der Abstand auch bei einer seitlichen Ansicht der geAuNA nur schwer mit dem REM aufzulösen. Die geAuNA mit der Bezeichnung geAuNA₂₂, eine der insgesamt 25 Antennen, hat sich während des Herstellungsprozesses vom Substrat gelöst. Das Dunkelfeldbild zeigt ebenfalls, dass alle Antennen eine ähnlich große absolute Streuintensität aufweisen (s. Abb. 6.11 b)). In c) sind die LSPR-Spektren von einzelnen Antennen für die obere Reihe des Arrays

gezeigt (geAuNA₅₁ bis geAuNA₅₅). Bis auf das Spektrum der Antenne geAuNA₅₄ weisen alle einen sehr homogenen Verlauf mit einem Maximum bei ca. 890 nm auf. Von der Antenne geAuNA₅₃ wurde zur weiteren genaueren Charakterisierung polarisationsaufgelöste LSPR-Spektren aufgenommen. Ein beispielhaftes LSPR-Spektrum ist in Abb. 6.11 d) zu sehen.

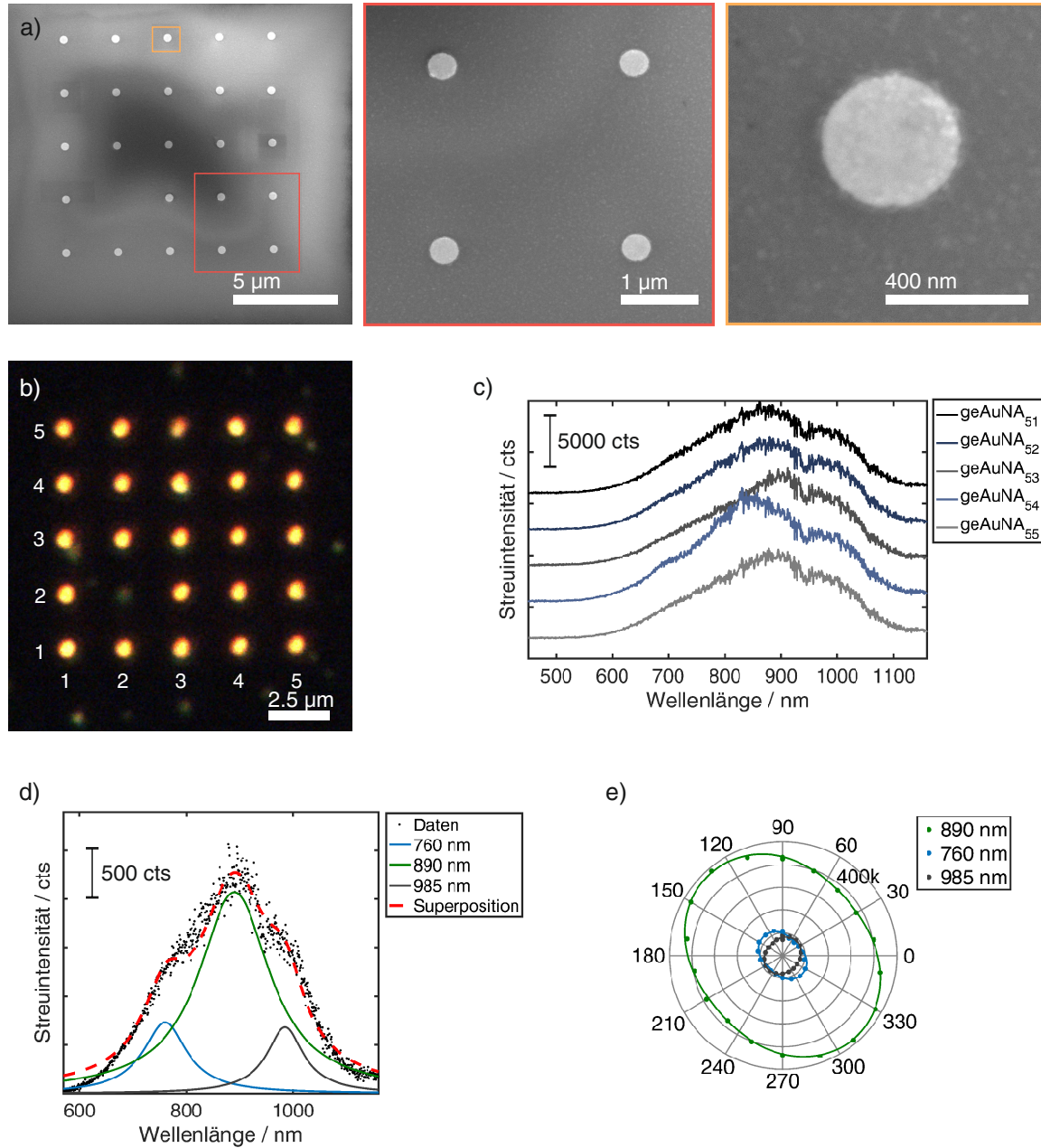


Abb. 6.11: a) REM-Bilder der gestapelten Goldnanoantennen-Dimere und vergrößerte Darstellungen (rot und gelb gekennzeichnet) mit einer molekularen Zwischenschicht aus 4-Nitrothiophenol. Der Durchmesser der Nanoantennen beträgt $D=350$ nm und die Höhe der Zylinder $H=50$ nm. b) Dunkelfeldbild des Nanoantennen-Arrays mit gekennzeichneten Nummerierung der Nanoantennen. c) LSPR-Spektren einzelner gestapelter Goldnanoantennen-Dimere (obere Reihe Dunkelfeldbild). $t_{\text{int.}} = 10$ s. d) Exemplarisches polarisationsaufgelöstes LSPR-Spektrum der geAuNA₅₃ mit den drei angenäherten Lorentz-Profilen und der Superposition aus diesen. $t_{\text{int.}} = 10$ s. e) Darstellung Flächeninhalte der angenäherten Lorentz-Profilen in Polarkoordinaten. Die Orientierung der AuNA entspricht der REM-Aufnahme in a). Die Datenpunkte wurden mit einer Winkelfunktion (gestrichelte Kurve) der Form $f(\theta) = a \cdot \cos^2(\theta+b)+c$ angenähert.

Anschließend konnte das Spektrum mit drei Lorentz-Profilen angenähert werden, welche jeweils die Bande einer Plasmonenresonanz oder eine Überlagerung aus mehreren Resonanzen repräsentieren. Aus der Auftragung der Bandenflächen der genäherten Lorentz-Profile in Abhängigkeit der Analysatorpolarisation ist ersichtlich, dass alle drei LSPR-Moden nur eine sehr geringe Polarisationsabhängigkeit zeigen. Ob es sich bei einer der drei Moden um die Dipol-Dipol-Kopplungsmode aus der unteren und oberen Hälfte der gestapelten Nanoantenne handelt, lässt sich jedoch ohne eine vergleichende Simulation nicht bestimmen. Aus der Betrachtung der Streuintensitäten wäre die intensivste Bande bei $\lambda = 890 \text{ nm}$ der Dipol-Dipol-Kopplungsbande zuzuordnen, da diese am stärksten streut.^[137] Die Geometrie der geAuNA ist dabei ähnlich zu der eines Goldnanopartikels auf einem Goldfilm mit einer selbst-assemblierten Monolage als molekularem Abstandshalter, d.h. der Geometrie eines sogenannten *nanoparticle on a mirror* (NPoM^[138]).

Das Adsorbieren eines Moleküls mit großem Raman-Streuquerschnitt als molekulare Schicht zwischen den beiden Zylinderhälften während des Herstellungsprozesses erfordert keine weitere Funktionalisierung für die Raman-spektroskopische Charakterisierung der geAuNA. Die beiden Raman-Banden im Spektrum bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-C},2} = 1570 \text{ cm}^{-1}$, detektiert von einzelnen geAuNA-Dimeren, wurden mit einem Lorentz-Profil angenähert und die integrierten Raman-Intensitäten in einem 3D-Säulendiagramm dargestellt (s. Abb. 6.12 a)). Zur besseren Orientierung wurde das REM-Bild der Nanoantennen mit dem Säulendiagramm überlagert. Das Raman-Spektrum von NTP auf einer einzelnen Nanoantenne (geAuNA₅₃) ist in Abb. 6.12 b) zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die integrierten Raman-Intensitäten der Banden variieren (vgl. Abb. 6.12 a)). Die Oberflächenkonzentration der Moleküle auf den Antennen ist durch die simultane Herstellung bei allen Antennen nahezu gleich, sodass die Unterschiede in den Raman-Intensitäten auf die Morphologie der Nanoantenne zurückzuführen sind. Da die Nanoantennen, wie auf den REM-Bildern (vgl. Abb. 6.11 a)) zu erkennen ist, keine äußeren Unterschiede aufweisen, liegt es nahe, dass diese Unterschiede durch die Qualität der molekularen Schicht entstehen. Die maximale Verstärkung ist bei zwei vollständig über die molekulare Schicht voneinander getrennten Zylindern zu erwarten. Die Separation der Zylinder über die molekulare Schicht ermöglicht einen sehr geringen Abstand und die räumliche Trennung der Zylinder führt zu einer starken plasmonischen Kopplung der Resonanzen in den Zylindern, sodass die maximalen elektrischen Feldverstärkungen in der Lücke der Zylinder erreicht werden können. Die Ergebnisse zeigen, dass diese ideale Stapelung der beiden Zylinder wahrscheinlich nicht erreicht werden konnte. Vielmehr ist die molekulare Schicht an einigen Stellen der Nanoantenne eingebrochen, wodurch ein direkter Kontakt des ersten und zweiten Zylinders entsteht. Der elektrische Kontakt der Zylinderhälften führt zu einer höheren Delokalisierung der Valenzelektronen und vermindert die lokalen elektrischen Felderhöhungen. Die Antenne geAuNA₅₃ weist mit Abstand die größte Verstärkung des Raman-Signals auf (vgl. Abb. 6.12 a)), woraus sich folgern lässt, dass die beiden Zylinder durch die molekulare Schicht am besten separiert vorliegen. Zur genaueren Analyse dieser geAuNA wurde sie in einem polarisationsaufgelösten Raman-Experiment genauer charakterisiert. Die Flächeninhalte der drei spezifischen Raman-Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ von NTP wurden durch Annähern eines Lorentz-Profiles ermittelt und in Abhängigkeit der

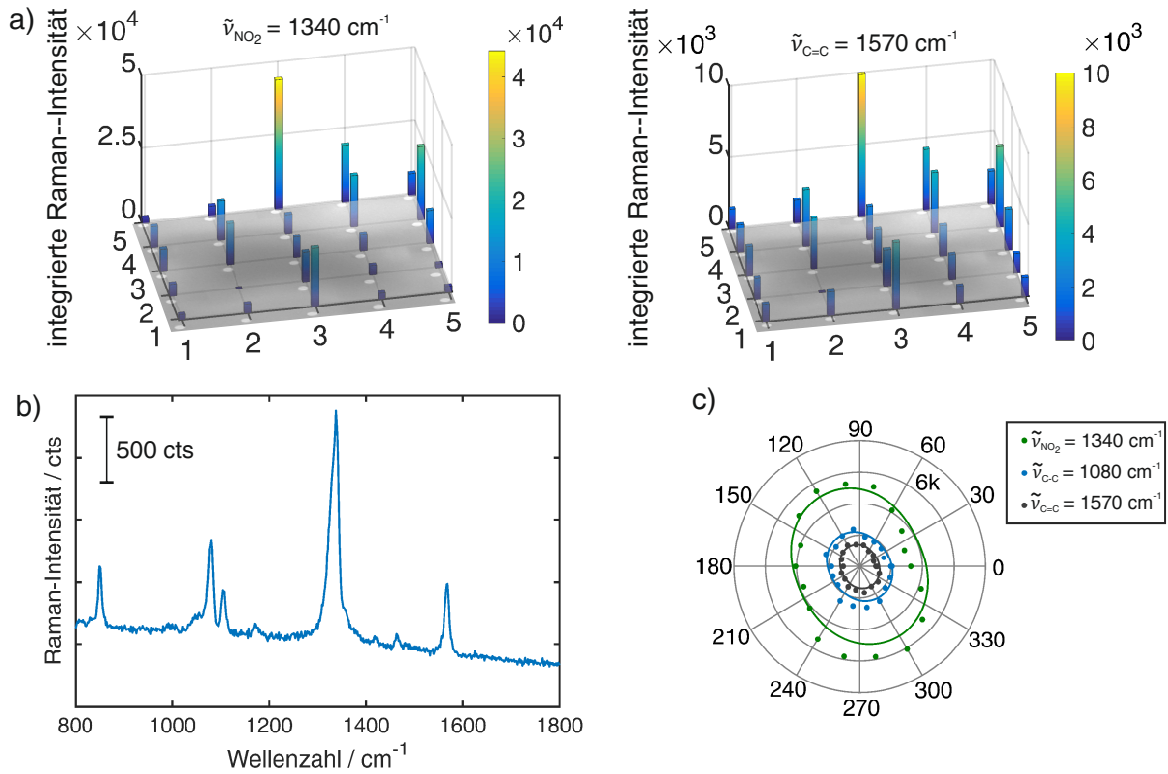


Abb. 6.12: a) Flächeninhalte der mit einem Lorentz-Profil angenäherten Raman-Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-C},2} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ von 4-Nitrothiophenol, das als molekulare Schicht bei den gestapelten Goldnanoantennen-Dimeren eingesetzt wurde. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 100 \mu\text{W}$, $t_{\text{Int.}} = 60 \text{ s}$, Objektiv 100x NA 0.9. b) Exemplarisches Raman-Spektrum der geAuNA₅₃. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 100 \mu\text{W}$, $t_{\text{Int.}} = 60 \text{ s}$, Objektiv 100x NA 0.9. c) Polarplot der angenäherten Raman-Banden bei $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{NO}_2} = 1340 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1570 \text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit der Anregungspolarisation des Lasers. Die Datenpunkte wurden mit einer Winkelfunktion (gestrichelte Kurve) der Form $f(\theta) = a \cdot \cos^2(\theta + b) + c$ angenähert. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 100 \mu\text{W}$, $t_{\text{Int.}} = 10 \text{ s}$, Objektiv 100x NA 0.9.

Laserpolarisation in Polarkoordinaten dargestellt (s. Abb. 6.12 c)). Die polarisationsaufgelösten integrierten Raman-Intensitäten zeigen im Vergleich zu den polarisationsaufgelösten integrierten LSPR-Intensitäten ($\lambda = 760 \text{ nm}$ und 890 nm) eine ähnliche Polarisationsabhängigkeit in Form eines ovalen Verlaufs. Daraus lässt sich schließen, dass das Raman-Signal durch Anregen dieser beiden Plasmonenresonanzen bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ verstärkt wird. Der größere Beitrag ist aufgrund der näheren spektralen Lage zur Anregungswellenlänge von der Resonanz bei $\lambda = 760 \text{ nm}$ zu erwarten. Für eine optimale Verstärkung des Raman-Signales gilt es die geAuNA so herzustellen, dass die Dipol-Dipol-Kopplungsbande bei der verwendeten Laserwellenlänge angeregt werden kann, welche eine maximale elektrische Felderhöhung in der Lücke der geAuNA erzeugt.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass geAuNA hergestellt werden können, die eine Einzelantennen-Raman-Sensitivität besitzen. Jedoch bleibt die Frage ungeklärt, ob die Zylinder im Falle der geAuNA₅₃ über eine molekulare Schicht aus NTP komplett separiert voneinander vorliegen. Durch Verkleinerung der Radien und der Schichtdicke der Zylinder können die plasmonischen Eigenschaften der Antenne an die Laserwellenlänge angepasst werden, um die Verstärkung zu maximieren. Über den Vergleich mit simulierten Streuspektren ist

eine Zuordnung der Plasmonenmoden möglich, sowie eine Aussage, ob die Zylinder separiert durch eine molekulare Schicht oder direkt verbunden vorliegen.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Mittels Elektronenstrahlolithographie konnten auf zwei unterschiedlichen Fabrikationsrouten Goldnanoantennen-Dimere (AuNA) für die Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie hergestellt werden. Zunächst ist die laterale Auflösungsgrenze der Strukturen und der Abstände anhand von zylinderförmigen und quaderförmigen einfachen Strukturen in einem Ein-Zyklus-EBL-Prozess ermittelt worden. Zur Unterschreitung dieses lateralen Auflösungsvermögens wurden zwei unterschiedliche Strategien entwickelt. Zum einen wurde ein bereits literaturbekannter Zwei-Zyklen-EBL-Prozess zur Herstellung von AuNA mit einem Abstand von $G=5-9\text{ nm}$ auf einem Glassubstrat implementiert. Zum anderen wurde ein neues Verfahren zur Herstellung von gestapelten Goldnanoantennen-Dimeren (geAuNA) untersucht. Die beiden Zylinderhälften der Nanoantenne sind dabei über eine molekulare Schicht separiert. Die Dicke der molekularen Schicht bestimmt den minimalen Abstand der Antennenhälften. Aus den polarisationsaufgelösten elastischen Streu- und Raman-Spektren der geAuNA bei Anregung entlang der Dimerachse wurde die erwartete Polarisationsunabhängigkeit (Anisotropie) der jeweiligen Intensitäten bestimmt. Die großen Unterschiede in der Raman-Intensität der verschiedenen geAuNA lässt vermuten, dass die beiden Zylinderhälften nicht vollständig voneinander getrennt vorliegen. Hingegen wurde bei den polarisationsaufgelösten elastischen Streu- und Raman-Spektren der AuNA die erwartete anisotrope Polarisationsabhängigkeit beobachtet. Über die polarisationsaufgelösten elastischen Streuspektren wurden die Spektren über drei wesentliche Beiträge angenähert und den transversalen und longitudinalen Plasmonenmoden zugeordnet worden. Die spektrale Lage der Plasmonenmoden wurde durch die Korrelation mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen auf die nanoskopische Änderung des Abstandes zurückgeführt. Die Raman-spektroskopische Charakterisierung hat gezeigt, dass die hergestellten AuNA noch nicht die ideale Form besitzen. Bei beiden Herstellungsmethoden konnte demonstriert werden, dass die Verstärkung der Nanoantennen ausreicht, um das Raman-Signal weniger Moleküle zu detektieren. Durch Verkleinern der Radien bzw. der Höhe der Goldnanoantennen-Dimeren können die plasmonischen Eigenschaften für die verwendete Laseranregungswellenlänge optimiert werden, um die elektromagnetische Verstärkung des Raman-Streulichtes zu maximieren. ^[139]

Das Schreiben von Goldnanoantennen-Dimeren mittels eines Zwei-Zyklen-EBL-Prozesses verspricht das universell einsetzbarere System zu sein, da über die Morphologie, das Material und den Abstand der Nanoantenne die optischen Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden können. Die molekulare Funktionalisierung der AuNA nach dem Herstellungsprozess ermöglicht die Untersuchung einer großen Bandbreite an unterschiedlichen molekularen Systemen. Des Weiteren sind in den Abständen der AuNA aufgrund der geringeren räumlichen Ausdehnung der Nanokavität im Vergleich zu den geAuNA wesentlich höhere lokale elektrische Feldstärken zu erwarten und damit eine größere Verstärkung der Raman-Intensität. Diese ist vor allem dann von Bedeutung, wenn einzelne

Moleküle nachgewiesen werden sollen.^[140] Die gestapelten Goldnanoantennen bieten den Vorteil, einen minimalen Abstand von einer Monolage zwischen den Zylindern zu erzeugen. Im Falle von 4-Nitrothiophenol als molekularer Schicht könnte so in einem gestapelten Silbernanoantennen-Dimer der Einfluss des direkten Kontaktes der Nitrospezies zum Silber bei der Reduktion durch heiße Elektronen untersucht werden (vgl. [141] und [42]). Die AuNA können als plasmonisches Substrat bei der Analyse der Nichtgleichgewichtsdynamik von molekularen Systemen im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 1242 (SFB 1242) eingesetzt werden.

7 SERS und SEF an molekular funktionalisierten Siliziumnanoantennen-Dimeren

7.1 Kenntnisstand und Aufgabenstellung

Neben den bereits vorgestellten verschiedenen Goldnanoantennen wie den Goldnanosternen, Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln und Goldnanoantennen-Dimeren stellen Siliziumnanoantennen-Dimere als dielektrische Nanoantenne ebenfalls ein interessantes System für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*) und oberflächenverstärkte Fluoreszenzmikroskopie (SEF, *surface-enhanced fluorescence*) dar. Im Vergleich zu den metallischen Nanoantennen können in Siliziumnanoantennen neben der wohl bekannten elektrischen Dipolresonanz ebenfalls komplexere elektromagnetische Resonanzen wie der magnetischen Dipolresonanz oder der elektrischen Quadrupolresonanz im sichtbaren Spektralbereich angeregt werden.^[38] Dies ermöglicht das Entwickeln von dielektrischen Nanoantennen-Dimeren mit mehreren Resonanzen parallel zur Dimerachse im sichtbaren Spektralbereich. Des Weiteren zeigen die dielektrischen Nanoantennen nur geringe intrinsische Verluste, sodass sich die Nanostrukturen im Vergleich zu metallischen Nanostrukturen nur sehr geringfügig lokal erwärmen.^[142] Die lokalen Temperaturerhöhungen in metallischen Nanostrukturen resultieren aus den ohmschen Strömen, die durch die resonante Anregung erzeugt werden.^[125] Zwei Anwendungen, die besonders von der geringen Anzahl an strahlungsfreien Moden in dielektrischen Nanostrukturen profitieren, sind die SERS^[143] und die SEF^[46, 144, 145]. Dabei können die Moleküle direkt auf der Nanoantennenoberfläche positioniert werden, ohne dass die Fluoreszenz unterdrückt wird.^[46] Außerdem konnte gezeigt werden, dass dielektrische Nanoantennen ein gerichtetes Abstrahlverhalten in das Fernfeld aufweisen.^[146] Dies ermöglicht eine effiziente Detektion der inelastischen Streustrahlung.

Im folgenden Kapitel wird die molekulare Funktionalisierung von Siliziumnanoantennen-Dimeren (SiNA) für die experimentelle Bestimmung der SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren gezeigt. Im Speziellen wird trans- β -Apo-8'-Carotenal (Carotenal) kovalent über einen Silan-Anker an das Saphirsubstrat und die SiNA gebunden. Die optischen Eigenschaften der SiNA wurden dahingehend optimiert, dass die SiNA sowohl die Fluoreszenz des Carotenal bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 488 \text{ nm}$ als auch das Raman-Signal des Carotenals bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 632.8 \text{ nm}$ effektiv verstärken. Die Bestimmung der experimentellen Verstärkungsfaktoren wurde dabei durch FDTD-Simulationen (FDTD, *finite difference time domain*) gestützt und die Faktoren mit den theoretischen Werten verglichen.

7.2 Eigenschaften von Siliziumnanoantennen-Dimeren (SiNA)

Die SiNA wurden, wie in Kap. 3.2.7 beschrieben, von Javier Cambiasso aus der Arbeitsgruppe von Stefan A. Maier am Imperial College London hergestellt. Je 5x5 SiNA mit denselben Abmessungen bilden ein Array. Von fünf SiNA-Arrays mit unterschiedlichen Durchmessern und konstantem Abstand der Zylinder von $G \approx 20$ nm wurden elastische Streuspektren aufgenommen (vgl. Abb. 7.1 a)). Die Größe der SiNA ist anhand der REM-Aufnahmen ermittelt worden (s. Abb. 7.1 b)). Alle SiNA weisen eine sehr homogene Form auf. In den Streuspektren aller SiNA-Arrays sind zwei Banden zu erkennen, welche aus der Überlagerung der angeregten elektrischen und magnetischen Moden in den SiNA resultieren. Beide Banden erfahren die erwartete Rotverschiebung zu größeren Durchmessern der SiNA-Zylinder. Diese Rotverschiebung der Banden wurde in einzelnen SiNA-Zylindern bereits theoretisch vorhergesagt und experimentell gezeigt.^[147,148] Über die genaue Zusammensetzung der Streuspektren aus elektrischen und magnetischen Moden kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden. Für die Auswertungen sind experimentelle Techniken wie SNOM (SNOM, *scanning near field microscopy*) gestützt von numerischen FDTD-Berechnungen nötig.^[38] Es sei darauf hingewiesen, dass in dem hier verwendeten Freistrahlaufbau (vgl. Kap. 3.7.1) die Streuspektren in Vorwärtsstreuung gemessen werden. Die SiNA mit einem Durchmesser von $d \approx 200$ nm erwiesen sich als die besten Nanoantennen für die SERS- und SEF-Anwendung und werden daher im Folgenden näher untersucht.

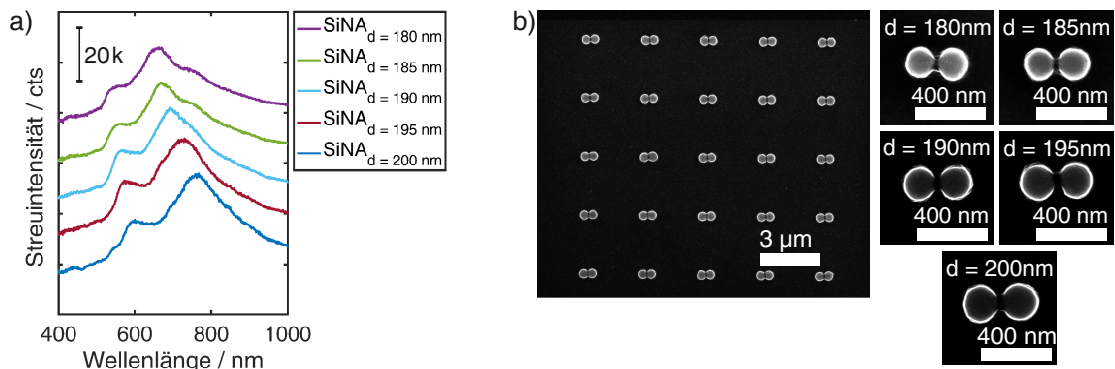


Abb. 7.1: a) Gestapelte Streuspektren von SiNA-Arrays (5 x 5 SiNA) mit unterschiedlichen Durchmessern. $t_{\text{int.}} = 10$ s. b) REM-Aufnahmen des SiNA-Array mit $d = 200$ nm und hochauflösende Bilder einer repräsentativen SiNA mit unterschiedlichen Durchmessern. Der Abstand aller SiNA beträgt ca. $G \approx 20$ nm.

Für eine genaue Analyse der Dimensionen der SiNA wurde der Abstand (G) und der Durchmesser (D) der 25 SiNA mit den größten Durchmessern aus den REM-Aufnahmen einzelner SiNA bestimmt. Ein repräsentatives hochauflösendes REM-Bild einer SiNA ist in Abb. 7.2 zu sehen. Die aus den Messungen resultierenden Durchmesser- und Abstandsverteilung sind in b) und c) dargestellt. Aus der angenäherten Gaußschen Verteilungsfunktionen ergibt sich ein Erwartungswert für den Durchmesser von $D = 201 \pm 5$ nm und ein Abstand von $G = 22 \pm 4$ nm. Der Fehler wurde aus der Standardabweichung der Gauß-Verteilung ermittelt. Die geringen Abweichungen der Durchmesser und Abstände

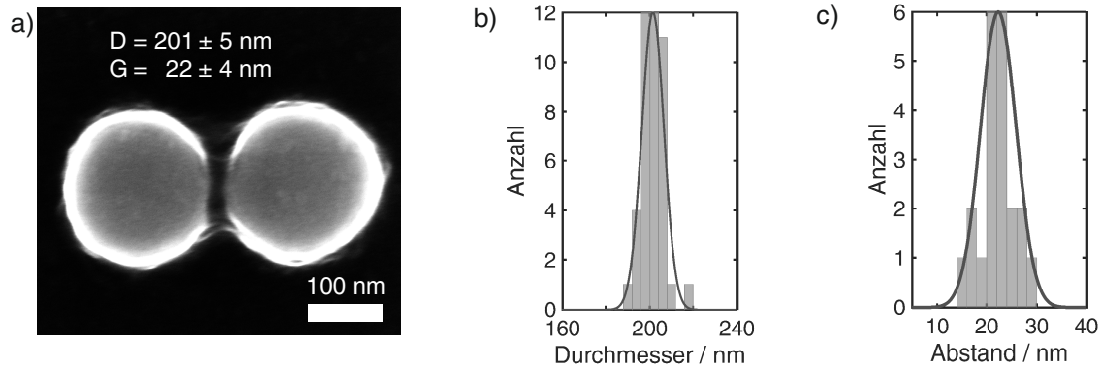


Abb. 7.2: a) Hochauflösende REM-Aufnahme einer einzelnen SiNA. b) Durchmesserverteilung der 25 untersuchten SiNA mit angenäherter Gaußscher Verteilungsfunktion. Aus der Verteilungsfunktion resultiert ein Durchmesser der SiNA von $D = 201 \pm 5 \text{ nm}$. c) Abstandsverteilung der 25 untersuchten SiNA mit angenäherter Gaußscher Verteilungsfunktion. Aus der Verteilungsfunktion resultiert ein Abstand von $G = 22 \pm 4 \text{ nm}$.

bestätigen die hohe Homogenität der hergestellten SiNA, welche aus Abb. 7.1 b) ersichtlich ist. Die Vorwärtstreuung und Rückstreuung von Nanoobjekten kann sich deutlich voneinander unterscheiden.^[135] Für zylindrische Siliziumnanoantennen wurde ein stark gerichtetes Streuverhalten experimentell und theoretisch bestimmt.^[147] Aus diesem Grund wurde ebenfalls die Rückstreuung der SiNA-Array charakterisiert und mit simulierten elastischen Streuspektren der SiNA verglichen (s. Abb. 7.3). Die spektralen Verläufe der simulierten und experimentellen Streuspektren in Rückstreuung zeigen eine gute Übereinstimmung. Einzig die zusätzliche Bande bei $\lambda = 550 \text{ nm}$ ist nicht deutlich im Streuspektrum des SiNA-Arrays zu erkennen. Hingegen ist der spektrale Verlauf des experimentellen gegenüber dem simulierten Streuspektrum in Vorwärtstreuung um $\sim 12\%$ blauverschoben. Die Banden im simulierten Spektrum zu niedrigeren Wellenlängen sind im experimentellen Spektrum nicht zu erkennen, da sie wahrscheinlich nicht mehr im Messbereich liegen. Dennoch ist eine Übereinstimmung der spektralen Verläufe des simulierten und experimentellen Streuspektrums in Vorwärtstreuung zu erkennen. Die Unterschiede können, wie es auch für andere dielektrische Nanoantennen beobachtet wurde^[144], durch die Oberflächenrauigkeit, kegelförmige Wände und Rundungseffekte in den hergestellten SiNA entstehen, die von der angenommenen perfekten zylindrischen Form abweichen. Die gute Übereinstimmung in der Rückstreuung lässt zudem vermuten, dass die Unterschiede in der Vorwärtstreuung ebenfalls aus Einflüssen vom Substrat entstanden sind. Aus den unterschiedlichen spektralen Verläufen der Vorwärts- und Rückstreuung kann geschlossen werden, dass das Streuverhalten der SiNA gerichtet ist.

Für die späteren SERS- und SEF-Anwendung ist besonders der spektrale Verlauf der Streuspektren in Rückstreuung interessant, da sowohl die Raman-spektroskopische als auch fluoreszenzmikroskopische Charakterisierung in Rückstreuung gemessen wird. Aus dem Streuspektrum geht hervor, dass sich die SiNA sowohl für die Anregung bei $\lambda_{\text{An.}} = 488 \text{ nm}$ als auch für die Anregung bei $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ eignen. Auf diese Weise können SEF und SERS spektral voneinander getrennt vom gleichen molekularen System auf den SiNA detektiert werden. Dabei können die zu detektierenden Moleküle direkt auf der SiNA-Oberfläche immobilisiert werden, da auf dielektrischen Nanostrukturen die Fluoreszenz nicht ausgelöscht wird.^[46]

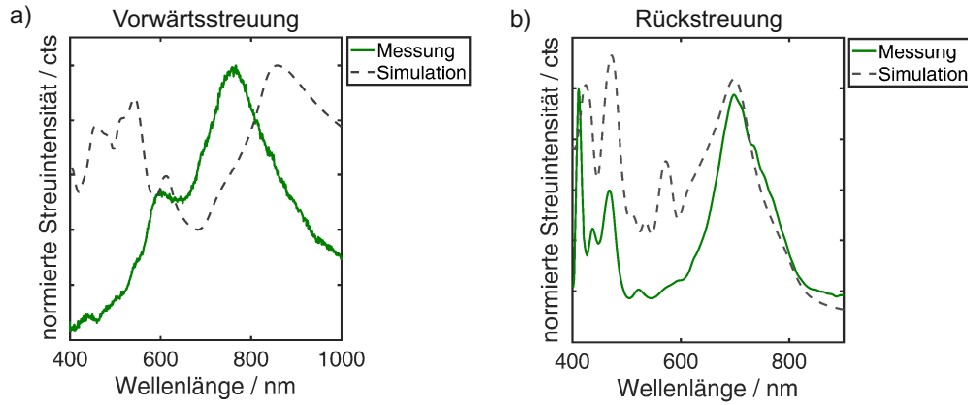


Abb. 7.3: a) Normierte Streuspektren von SiNA-Array gemessen in Vorwärtsstreuung (grün) und simuliert für Vorwärtsstreuung (grau). $t_{\text{int.}} = 10$ s. b) Normierte Streuspektren von SiNA-Array gemessen in Rückstreuung (grün) und simuliert für Rückstreuung. Die Messungen in Rückstreuung und die Simulationen wurden von den Kooperationspartnern in London durchgeführt. $t_{\text{int.}} = 10$ s.

Dies liegt darin begründet, dass bei einer elektronischen Anregung eines Moleküls auf einer dielektrischen Antennen die Energie nur über sehr wenige strahlungslose Kanäle der Antenne dissipieren kann. Physikalisch lässt sich dies auf den um einige Größenordnungen höheren Imaginärteil der elektrischen Permittivität der metallischen Nanostrukturen im Vergleich zu den dielektrischen Nanostrukturen zurückführen.^[149]

Ein weiterer Vorteil der SiNA gegenüber metallischen Nanoantennen ist die wesentlich geringere Änderung der lokalen Temperatur bei resonanter Anregung der Antennen. Mit einer niedrigen Bandlückenenergie von $E_{\text{BL}} \approx 1.1$ eV zeigen die SiNA nur eine sehr geringe Absorption des Lichtes bei der Anregung im sichtbaren Spektralbereich.^[46] Die Raman-spektroskopische Charakterisierung der angeregten optischen Phononen im Silizium ermöglichen die Berechnung der lokalen Temperatur auf der SiNA. Zum einen kann über die Boltzmann-Verteilung aus dem Intensitätsverhältnis von Anti-Stokes- zu Stokes-Bande der Phononen die spektroskopische Temperatur berechnet werden.^[150] Zum anderen zeigt die Schwingungsmoden der optischen Phononen selber eine Temperaturabhängigkeit, sodass sich die spektrale Lage, Bandenbreite und Intensität der gestreuten Stokes-Phononen mit zunehmender Temperatur ändert.^[25] Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass kein spezieller Aufbau oder Filtersatz benötigt wird, um die Anti-Stokes-Banden zu detektieren. Auf diese Weise kann die spektroskopische Temperatur direkt aus den Messungen des typischen spektralen Messbereiches zwischen $\tilde{\nu} = 400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Die Berechnung der spektroskopischen Temperatur ($T_{\text{app.}}$) erfolgt über folgende angenäherte Gleichung:^[24]

$$T_{\text{app.}} = 140 \cdot (525 - \tilde{\nu}_{\text{vib}})^{0.65} \quad (7.1)$$

mit $\tilde{\nu}_{\text{vib}}$ der spektralen Lage der Stokes-Phononen-Bande von Silizium bei $\tilde{\nu}_{\text{vib}} = 520 \text{ cm}^{-1}$. Für die Berechnung der spektroskopischen Temperatur wurde die Raman-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{vib}} = 520 \text{ cm}^{-1}$ mit einem Lorentz-Profil angenähert und daraus die genaue spektrale Lage der Bande ermittelt. Es wurde die Temperatur auf einzelnen SiNA in Abhängigkeit der Laserleistungsdichte (ρ) als auch in Abhängigkeit der Belichtungszeit mittels

Raman-spektroskopischer Charakterisierung bestimmt. Die Polarisation des Lasers ist wie in den späteren SERS-Experimenten parallel zur Dimerachse ausgerichtet. Es ist ein linearer Temperaturanstieg mit steigender Laserleistungsdichte für beide SiNA zu erkennen (s. Abb.7.4 a)). Der maximale Temperaturanstieg bei $\rho \approx 9 \text{ mW cm}^{-2}$ beträgt $\Delta T_{\text{app.}} = 30^\circ\text{C}$. Weiterhin ist auffällig, dass der Temperaturanstieg bei zunehmender Laserleistungsdichte für die beiden SiNA unterschiedlich ist. Der Temperaturanstieg der beiden SiNA bei konstanter Laserleistung und zunehmender Belichtungszeit zeigt ebenfalls einen linearen Anstieg (s. Abb.7.4 b)). In diesem Fall erwärmt sich jedoch die andere SiNA schneller. Daher lassen sich die detektierten Unterschiede wahrscheinlich auf die Messungenauigkeiten zurückführen. Außerdem zeigen die Auswertung der Messdaten, dass sich die SiNA schon bei relativ geringen Laserleistungsdichten von $\rho = 2.26 \text{ mW cm}^{-2}$ bei einer dauerhaften Bestrahlung mehr erwärmt als bei kurzzeitigen Belichtungszeiten höherer Leistungsdichten. Die Messgenauigkeit kann durch die Verwendung des 1800 Strich/mm-Gitters anstelle des 600 Strich/mm-Gitters noch verbessert werden. Die später verwendeten Laserleistungsdichten und Integrationszeiten zur Raman-spektroskopischen Charakterisierung der molekular-funktionalisierten SiNA liegen mit $\rho = 0.23 \text{ mW cm}^{-2}$ und $t_{\text{int.}} = 60 \text{ s}$ deutlich unterhalb der hier gezeigten Laserleistungsdichten und Belichtungszeiten. Aus diesem Grund ist eine thermische Erwärmung der SiNA durch die Bestrahlung des Lasers vernachlässigbar klein. Im Vergleich zu den Temperaturmessungen, bei denen über die Degradation eines Farbstoffes nahe der SiNA die lokale Temperatur bestimmt wurde,^[46] zeigen diese Messungen eine höhere lokale Temperatur. Dieser Unterschied kann aus zwei Gründen resultieren. Erstens wurde in diesem Fall die Temperatur im Volumen der SiNA bestimmt (Änderung der Phononenfrequenz im Silizium), wohingegen bei der Bestimmung über den Zerfall des Farbstoffes die Temperatur außerhalb der SiNA charakterisiert wurde. Zweitens sind beide Systeme in unterschiedlichen Medien eingebettet und weisen somit unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten auf, welche das Aufheizen der SiNA beeinflussen.

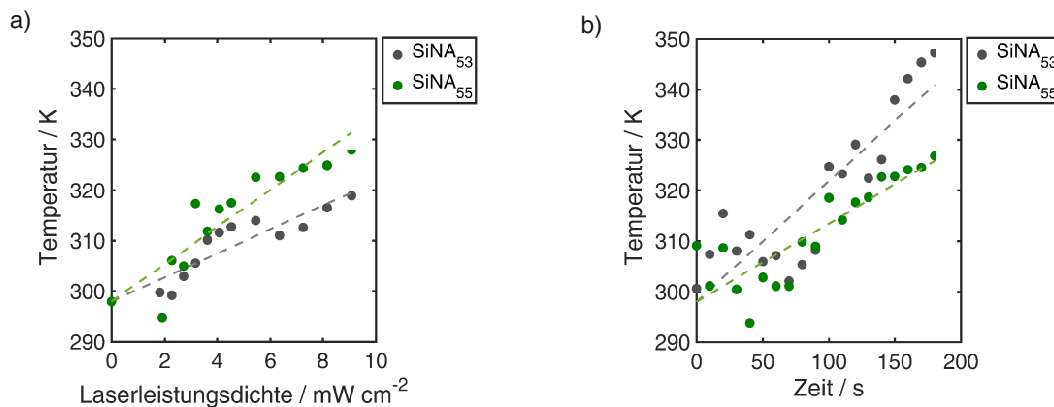


Abb. 7.4: a) Berechnete spektroskopische Temperatur nach Gl.7.1 auf zwei einzelnen SiNA in Abhängigkeit der Laserleistungsdichte (ρ). $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $t_{\text{Int.}} = 5 \text{ s}$. b) Berechnete spektroskopische Temperatur nach Gl.7.1 auf zwei einzelnen SiNA in Abhängigkeit der Belichtungszeit. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $\rho = 2.27 \text{ μW cm}^{-2}$, $t_{\text{Int.}} = 10 \text{ s}$. Alle Datenpunktsätze wurden mit einer linearen Funktion angenähert.

7.3 Molekulare Funktionalisierung von SiNA

Für eine homogene Bedeckung der hergestellten SiNA mit einem Raman-aktiven und fluoreszierenden Molekül wird trans- β -Apo-8'-Carotenal (Carotenal) mit einem Silan-Anker durch Ausbildung einer Schiffschens Base kovalent an das Substrat und an die SiNA gebunden (vgl. Kap.3.2.8). Als Silan-Anker wird (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APTMS) verwendet, welches durch Hydrolyse des Silanes eine Si-O-Si- bzw. Si-O-Al-Bindung mit der SiNA bzw. dem Saphirsubstrat ausbildet. Aufgrund der Lagerung der Probe unter Standardbedingungen bildet sich auf den SiNA eine native Oxidschicht mit einer Dicke von ca. 1 nm.^[151] Diese native Oxidschicht ermöglicht die kovalente Anbindung des Silan-Ankers an die SiNA. T.Sander *et al.* haben gezeigt, dass Saphir und Siliziumdioxid gleichermaßen mit (3-Mercapto)trimethoxysilan (MPTMS) funktionalisiert werden können. Über hochauflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) konnte die Si-O-Al Bindung nachgewiesen werden.^[152]

Für einen rein qualitativen Nachweis der erfolgreichen kovalenten Bindung des APTMS an das Substrat und an die SiNA wurde die APTMS-funktionalisierte Probe für 24 h in ein Goldkolloid ($d = 26$ nm, $[\text{AuNP}] = 400$ pM) getaucht und anschließend mit Wasser gespült. Die negativ geladenen AuNP adsorbieren über die elektrostatischen Wechselwirkungen mit den positiv geladenen endständigen Aminogruppen des APTMS auf der Oberfläche.^[101] Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Probe anschließend mit einer 3 nm dicken Platinschicht beschichtet. Auf den REM-Aufnahmen der funktionalisierten Probe ist eine homogene Adsorption der AuNP auf dem Saphirsubstrat und auf den Siliziumstrukturen zu erkennen (s. Abb. 7.5 a)-c)). Als Negativkontrolle wurde eine unfunktionalisierte Probe ebenfalls für 24 h unter denselben Bedingungen mit den AuNP inkubiert. Auf der REM-Aufnahme (s. Abb. 7.5 d)) sind keine adsorbierten AuNP weder auf dem Saphirsubstrat noch auf der Siliziumoberfläche zu erkennen. Aus der gleichmäßigen Verteilung der AuNP auf der APTMS-funktionalisierten Probe lässt sich schließen, dass APTMS homogen verteilt an die Probe gebunden hat.

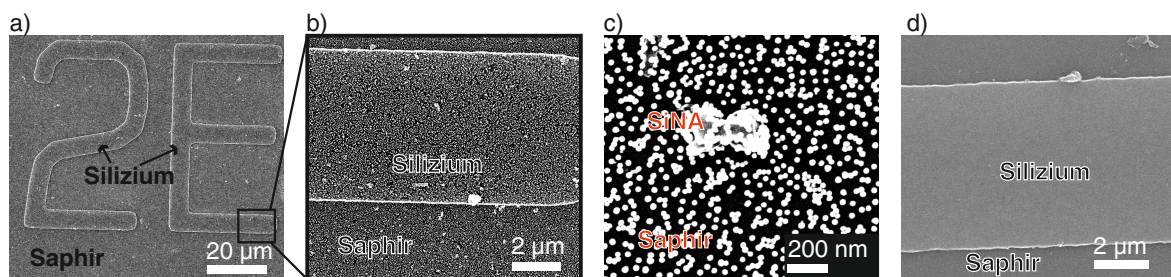


Abb. 7.5: a)-c) REM-Aufnahmen eines Saphirglases mit Siliziummikro- und nanostrukturen nach der molekularen Funktionalisierung mit APTMS und anschließender Inkubation mit Citrat-stabilisierten AuNP. d) Unfunktionalisierte Probe nach der Inkubation mit AuNP.

Nachdem die Probe, wie in Kap. 3.2.8 beschrieben, funktionalisiert worden ist (Reaktionszeit $T_{\text{Rkt.}} = 9$ h), wurde die Probe fluoreszenzmikroskopisch charakterisiert. Wie aus dem Fluoreszenzspektrum der ethanolischen Carotenal-Lösung in Abb. 7.6 a) ersichtlich ist, zeigt Carotenal eine Fluoreszenz mit zwei Maxima bei einer Anregung von $\lambda_{\text{An.}} = 488$ nm. Die beiden Maxima entstehen aus der Relaxation des ersten und zweiten angeregten

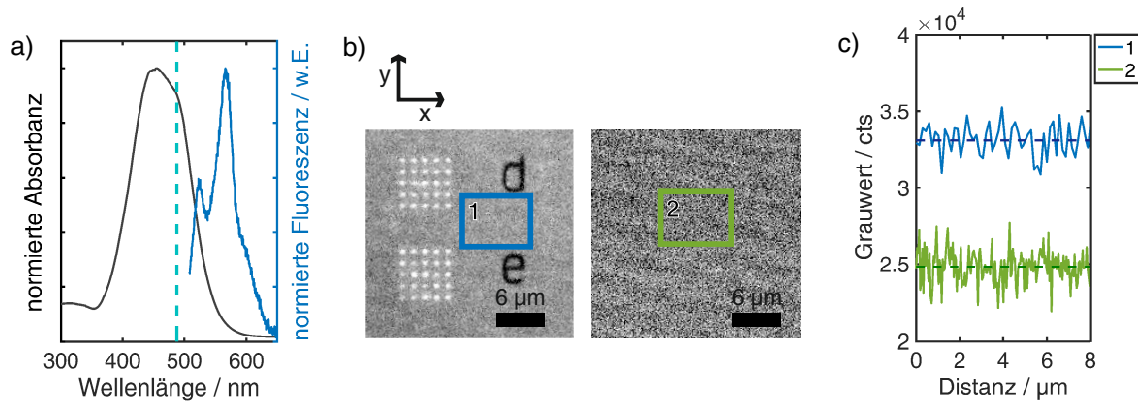


Abb. 7.6: a) Normiertes Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von einer ethanolischen *trans*- β -Apo-8'-Carotenal-Lösung (Carotenal). Das Fluoreszenzspektrum wurde bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 488$ nm (gestrichelte Linie) mit einem Fluoreszenzspektrometer (Shimadzu RF-6000) aufgenommen. b) Fluoreszenzgraustufenbilder von SiNA-Array vor (rechts) und nach (links) der Funktionalisierung mit ATPMS und Carotenal. $\lambda_{An.} = 488$ nm, $t_{Int.} = 4$ s. c) Graustufenprofil darstellung entlang der in b) markierten Fläche in x-Richtung mit berechneten Mittelwerten der Gesamtfläche (gestrichelte Linien).

elektronischen Zustandes in den elektronischen Grundzustand (S_1 und S_2 Emission).^[153] Aus dem Absorptionsspektrum geht weiterhin hervor, dass bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 632.8$ nm keine Fluoreszenz zu erwarten ist. So kann das Carotenal sowohl für die fluoreszenzmikroskopischen als auch für die Raman-spektroskopischen Charakterisierungen auf den SiNA verwendet werden. Die Quantenausbeute des Carotenals liegt je nach Polarität des Lösungsmittels im Bereich $q_0 = 1.8 - 2.4 \cdot 10^{-5}$ und ist damit sehr gering im Vergleich zu anderen Fluorophoren.^[154] Die Fluoreszenzgraustufenbilder der Carotenal-funktionalisierten und unfunktionalisierten Probe bei einer Anregung von $\lambda_{An.} = 488$ nm sind in Abb. 7.6 b) dargestellt. Beide Bilder wurden unter denselben experimentellen Bedingungen aufgenommen und anschließend ein Graustufenprofil entlang x-Achse der eingezeichneten Fläche erstellt. Der dargestellte Grauwert in Abb. 7.6 c) stellt den gemittelten Grauwert in y-Richtung dar. Die dazugehörigen berechneten Mittelwerte über die gesamte Fläche sind ebenfalls gezeigt. Der Mittelwert der Grauwerte für die funktionalisierte Probe ($\bar{1} = 33 \text{ k} \pm 1 \text{ k}$) zeigt einen signifikanten Anstieg gegenüber dem Mittelwert der unfunktionalisierten Probe ($\bar{2} = 25 \text{ k} \pm 1 \text{ k}$). Des Weiteren zeigen die Grauwerte der beiden Linienprofile eine gewisse Fluktuation, jedoch kein stetiges Fallen der Werte. Die Fluktuation ist auf die Sensitivität der verwendeten EMCCD-Kamera zurückzuführen. Aus den Messungen geht hervor, dass die Probe homogen mit Carotenal über eine APTMS-Ankergruppe funktionalisiert werden konnte. Es kann jedoch keine Aussage über die Oberflächenkonzentration des Carotenals auf der Probe getroffen werden.

Die molekulare Funktionalisierung der SiNA hat ebenfalls einen Einfluss auf die elastischen Streueigenschaften der SiNA. Durch die lokale Änderung der dielektrischen Umgebung der SiNA wird eine Verschiebung der angeregten Moden erwartet. Das elastische Streuspektrum in Vorwärtsstreuung des SiNA-Arrays ist mit den elastischen Streuspektren des SiNA-Arrays nach einer Reaktionszeit von $T_{Rkt.} = 4.5$ h bzw. $T_{Rkt.} = 9$ h vergleichend dargestellt (s. Abb. 7.7 a)). In Abb. 7.7 b) ist eine Dunkelfeldaufnahme des untersuchten SiNA-Arrays mit der verwendeten Lochblendeneinstellung zur Aufnahme der Streuspektren gezeigt. Das elastische Streuspektrum

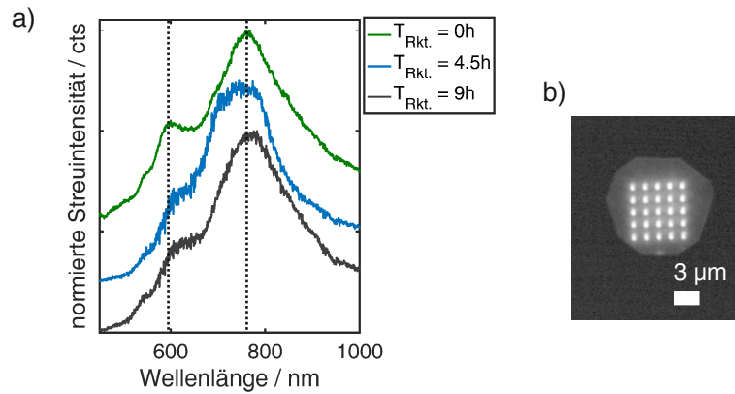


Abb. 7.7: a) Normierte Streuspektren von SiNA-Array ohne molekulare Funktionalisierung (grün), nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ (blau) bzw. $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$ (grau) zur Ausbildung einer molekularen Schicht. $t_{\text{Int.}} = 10 \text{ s}$. b) Dunkelfeldaufnahme des charakterisierten SiNA-Arrays mit verwendeter Lochblendeneinstellung.

der unfunktionalisierten SiNA zeigt zwei lokale Maxima bei $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ und $\lambda \approx 760 \text{ nm}$, deren spektrale Lagen mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet wurden. Die Bande bei $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ zeigt eine deutliche Rotverschiebung von bis zu $\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$ zu längeren Reaktionszeiten. Die Bande bei $\lambda \approx 760 \text{ nm}$ hingegen zeigt nur einen sehr geringe spektrale Verschiebung der Bande von maximal $\Delta\lambda = 6 \text{ nm}$ für eine Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$. Im Falle der Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ verbreitert sich die Bande, welches aus einer inhomogene molekulare Funktionalisierung entstanden sein kann. Die größte spektrale Verschiebung der Bande bei $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ lässt vermuten, dass diese Bande zum großen Teil aus der elektrischen resonanten Mode parallel zur Dimerachse resultiert. Diese Mode erzeugt einen elektrischen *hot-spot* in der Lücke des SiNA und ist damit sehr sensitiv zur dielektrischen Umgebung (vgl. Abb. 2.4). Die Bande bei $\lambda \approx 760 \text{ nm}$ hingegen ergibt sich zum Großteil aus einer magnetisch resonanten Mode orthogonal zur Dimerachse, welche vor allen Dingen im Inneren der SiNA angeregt wird und somit nur einen geringen Einfluss auf die dielektrische Umgebung zeigt.^[38] Aus dem Vergleich geht hervor, dass sich durch die molekulare Funktionalisierung der SiNA die dielektrische Umgebung der SiNA geändert hat und somit ein indirekter Nachweis für die erfolgreiche Kopplung des Carotenals über den APTMS-Anker an die Probe. Aus dem schmaleren spektralen Verlauf des Streuspektrums für die SiNA nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$ im Vergleich zum Streuspektrum des SiNA-Arrays nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ lässt sich schließen, dass nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$ eine homogene Funktionalisierung der Probe erreicht wird.

Im Vergleich zu vielen anderen Raman-aktiven Molekülen hat die Verwendung von Carotenal einen Nachteil, denn Carotinoide degradieren unter Einfluss von Licht und Wärme.^[155–157] Diese Degradation von Carotenal ließ sich auf einer Zeitskala von wenigen Minuten unter Bestrahlung mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$ beobachten (vgl. Abb. A.10). Aus diesem Grund konnten keine polarisations- und leistungsabhängige Raman-spektroskopische Charakterisierung der Carotenal-funktionalisierten SiNA durchgeführt werden.

7.4 Oberflächenverstärkte Spektroskopie an SiNA

Nachdem die erfolgreiche molekulare homogene Funktionalisierung der SiNA Probe gezeigt werden konnte, wurden die Carotenal-funktionalisierten SiNA fluoreszenzmikroskopisch charakterisiert. Aus dem Vergleich der Streuspektrum in Rückstreuung der experimentellen und simulierten Daten des SiNA-Arrays ($d = 200$ nm) und dem Fluoreszenzspektrum vom Carotenal ist zu erkennen, dass die Bande des simulierten Streuspektrums und mit dem spektralen Verlauf des Fluoreszenzspektrums überlappt (s. Abb. 7.8 b)). Diese Bande kann jedoch im experimentellen Streuspektrum nicht aufgelöst werden. Die Überlappung der elastischen Streustrahlung der SiNA und der inelastischen Fluoreszenzstreustrahlung bewirkt eine effektive Auskopplung der inelastischen Streustrahlung in das Fernfeld und damit eine Verstärkung des Fluoreszenzsignals. Im Nahfeld werden durch die Anregung der SiNA die Dichte an optischen Zuständen erhöht, welche den Übergang eines elektronischen Zustandes im Carotenal begünstigen. Die Bereitstellung optischer Zustände ist besonders bei Fluorophoren mit geringen Quantenausbeuten wie dem Carotenal für die Verstärkung der Fluoreszenz von Bedeutung. Aus den Fluoreszenzgraustufenbildern für die beiden Reaktionszeiten lässt sich erkennen, dass nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5$ h noch kein verstärktes Fluoreszenzsignal auf den unterschiedlichen SiNA-Arrays detektiert wird (s. Abb. 7.8 a)), wohingegen das Graustufenbild nach $T_{\text{Rkt.}} = 9$ h eine deutliche Erhöhung der Fluoreszenzintensität auf den unterschiedlichen SiNA-Arrays zeigt. Mit abnehmenden Zylinderradius der SiNA nimmt die Verstärkung des Fluoreszenzsignals ab. Jedoch kann kein Unterschied für die SiNA ($d = 200$ nm) und SiNA ($d = 195$ nm) festgestellt werden. Qualitativ betrachtet ist demnach die größte Verstärkung des Fluoreszenzsignals bei diesen beiden Arrays zu beobachten. Für alle folgenden Raman-spektroskopischen Charakterisierungen wird ausschließlich das SiNA-Array ($d = 200$ nm) untersucht.

Im Vergleich zu den fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen wurde bei der

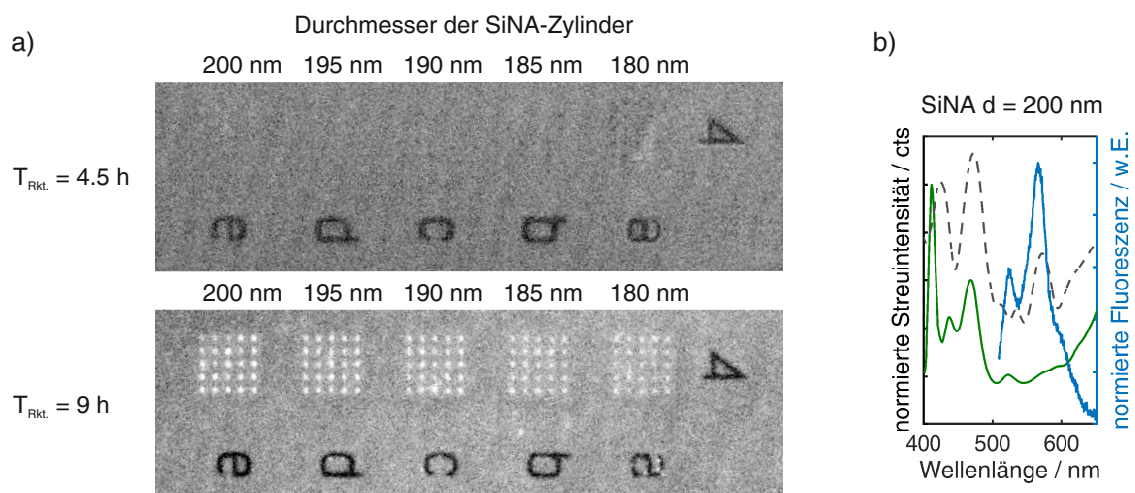


Abb. 7.8: a) Fluoreszenzgraustufenbilder von SiNA-Arrays nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5$ h und $T_{\text{Rkt.}} = 9$ h. Die Bilder wurden aufgrund der besseren Darstellung um 90° im Uhrzeigersinn gedreht. $t_{\text{Int.}} = 4$ s. b) Normiertes experimentelles und simuliertes Streuspektrum in Rückstreuung des SiNA-Arrays ($d = 200$ nm) sowie normiertes Fluoreszenzspektrum von ethanolischer Carotenal-Lösung. $\lambda_{\text{An.}} = 488$ nm.

Raman-spektroskopischen Charakterisierung die 632.8 nm Linie eines HeNe-Lasers verwendet. Auf diese Weise können ebenfalls Raman-Spektren des selben molekularen Systems ohne den störenden Einfluss der Hintergrundfluoreszenz aufgenommen werden. Für eine schwingungsspektroskopische Analyse des Raman-Spektrums von Carotenal wurde das Raman-Spektrum des Reinstoffes, das SERS-Spektrum einer funktionalisierten SiNA und das simulierte Raman-Spektrum von Carotenal miteinander verglichen (s. Abb. 7.9 a)). Das simulierte Raman-Spektrum und das Raman-Spektrum des Reinstoffes zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Bei dem SERS-Spektrum der molekular-funktionalisierten SiNA sind aufgrund des hohen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses nur die beiden intensivsten Raman-Banden bei $\tilde{\nu} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Diese lassen sich aus dem Vergleich mit dem berechneten Raman-Spektrum der C-C und C=C Streckschwingung ($\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1522 \text{ cm}^{-1}$) der Alkenkette des Carotenals zuordnen (vgl. Abb. 7.9 b)).

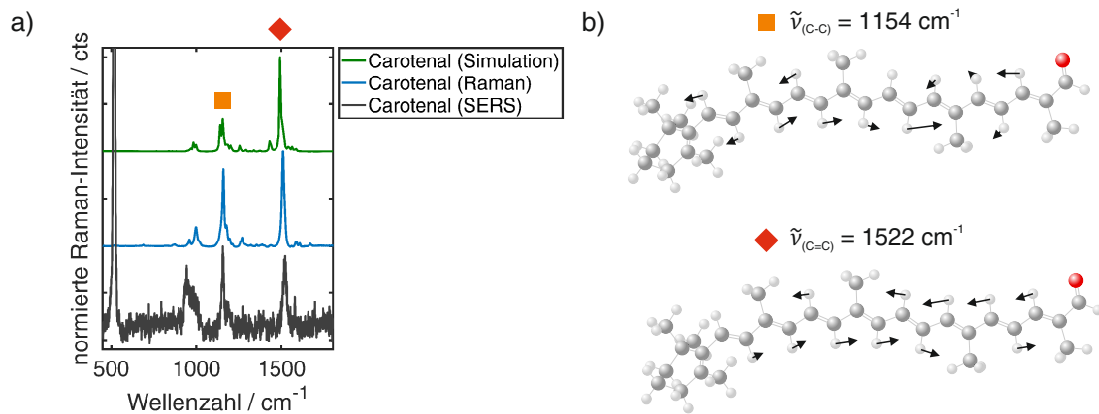


Abb. 7.9: a) Auf die intensivste Raman-Bande des Carotenals normierte Raman-Spektren von trans- β -Apo-8'-Carotenal (Carotenal) aus DFT-Simulationen (grün), des Reinstoffes (blau) und einer molekular-funktionalisierten SiNA₁₃, $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, Raman: $P = 14 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 5 \text{ s}$. SERS: $P = 50 \mu\text{W}$, $t_{\text{Int.}} = 60 \text{ s}$. DFT-Berechnungen: B3LYP/6-311G++(d,p), Skalierungsfaktor 0.964. b) Schematische Darstellung der beiden intensivsten Raman-Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ mit eingezeichneten Verschiebungsvektoren für die Wasserstoffatome der Alkenkette.

Die 25 mit Carotenal-funktionalisierten SiNA wurden im Dunkelfeldmodus gezielt angesteuert und auf Einzelantennenniveau Raman-spektroskopisch charakterisiert. Zwei repräsentative Raman-Spektren der selben SiNA nach unterschiedlichen Reaktionszeiten sind in Abb. 7.10 a) dargestellt. Die Raman-Spektren wurden alle auf die Phononenbande des Silizium bei $\tilde{\nu}_{\text{Ph.}} = 520 \text{ cm}^{-1}$ normiert. Zusätzlich zum charakteristischen Spektrum des Siliziums werden die beiden intensivsten Schwingungsmoden des Carotenals bei $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Antennen wurden die normierten Raman-Intensitäten der beiden Raman-Banden in einem Balkendiagramm für beide Reaktionszeiten (blau: $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$, grau: $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$) dargestellt (s. Abb. 7.10 b) und c)). Im Gegensatz zu den fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen, bei denen kein Fluoreszenzsignal des Carotenals auf den SiNA für eine Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ nachgewiesen werden konnte, wurde auch für eine Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ ein verstärktes Raman-Signal des Carotenals auf den SiNA detektiert. Die normierten Raman-Intensitäten sind jedoch in allen Messungen niedriger für die kürzere Reaktionszeit. Das verstärkte

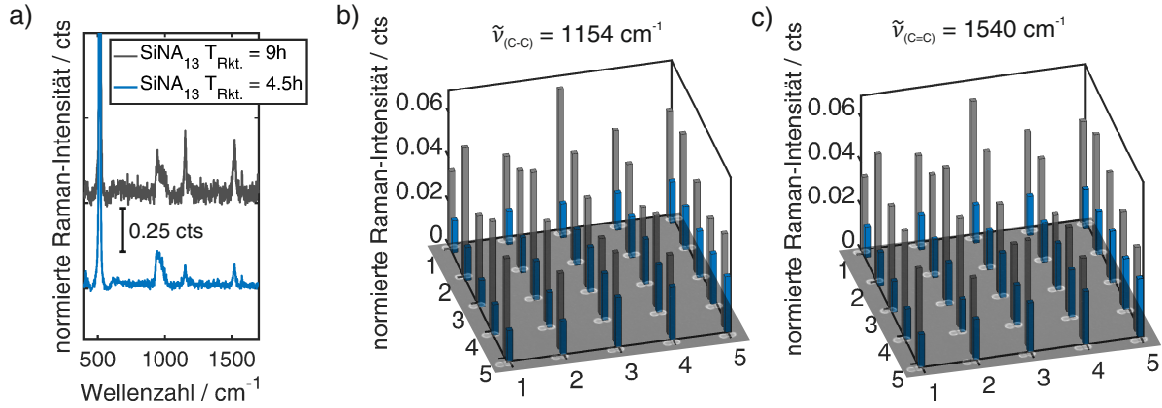


Abb. 7.10: a) Normierte Raman-Intensität der SiNA₁₃ nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ und $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$. Die Spektren wurden auf die Phononenbande des Siliziums bei $\tilde{\nu}_{\text{Ph.}} = 520 \text{ cm}^{-1}$ normiert. b) und c) Balkendiagramm der normierten Raman-Intensitäten der C-C und C=C Streckschwingung des Carotenals bei $\tilde{\nu}_{\text{C-C}} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C=C}} = 1540 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich wurde eine REM-Aufnahme der SiNA mit dem Balkendiagramm überlagert. Die x- und y-Achse geben die Indices der SiNA an. Mit Gl. 7.1 ergibt sich aus der spektralen Lage der Phononenbande des Silizium eine mittlere spektroskopische Temperatur von $\tilde{T} = 299 \pm 12 \text{ K}$. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 50 \mu\text{W}$, $t_{\text{Int.}} = 60 \text{ s}$.

Fluoreszenzsignal für die funktionalisierten SiNA nach einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 4.5 \text{ h}$ scheint im Rauschen der Hintergrundfluoreszenz des funktionalisiertem Saphirsubstrates zu verschwinden. Für die weitere Analyse der SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren werden daher nur die funktionalisierten SiNA mit einer Reaktionszeit von $T_{\text{Rkt.}} = 9 \text{ h}$ betrachtet.

Für die SERS wurde eine Formel von McFarland *et al.* zur Berechnung des SERS-Verstärkungsfaktors (V_{SERS}) eingeführt. Die Gleichung gilt für auf die Laserleistung und Integrationszeit normierten Raman-Intensitäten unter sonst gleichen Messbedingungen und lautet:

$$V_{\text{SERS}} = \frac{I_{\text{SERS}} \cdot N_{\text{Raman}}}{I_{\text{Raman}} \cdot N_{\text{SERS}}} \quad (7.2)$$

mit I_{SERS} und I_{Raman} der SERS bzw. Raman-Intensitäten und N_{SERS} bzw. N_{Raman} der Anzahl an untersuchten Molekülen. ^[158] Gerade die Bestimmung der Anzahl der untersuchten Moleküle bei der SERS-Messung erfordert meistens viele Annahmen. Wie in Kap. 7.3 gezeigt wurde, konnte die SiNA-Probe homogen mit Carotenal über einen Silan-Anker funktionalisiert werden. Damit kann eine konstante Oberflächenkonzentration ($c_{\text{Oberfl.}} / \text{mol} \mu\text{m}^{-2}$) angenommen werden und die Anzahl der untersuchten Moleküle vereinfacht sich zu:

$$N_{\text{Raman}} = N_A \cdot c_{\text{Oberfl.}} \cdot A_{\text{Konfokal}} \quad (7.3)$$

$$N_{\text{SERS}} = N_A \cdot c_{\text{Oberfl.}} \cdot A_{\text{HS}} \quad (7.4)$$

mit N_A der Avogadro-Konstante, A_{Konfokal} der Fläche auf der Probe, die durch das Konfokaltvolumen des Objektives ausgestrahlt wird und A_{HS} der Fläche auf der SiNA, von dem die größte Verstärkung ausgeht (HS, *hot-spot*). Durch Einsetzen der beiden Ausdrücke in Gl. 7.2

kann der SERS-Verstärkungsfaktor durch

$$V_{\text{SERS}} = \frac{I_{\text{SERS}} \cdot A_{\text{Konfokal}}}{I_{\text{Raman}} \cdot A_{\text{HS}}} \quad (7.5)$$

berechnet werden. Die Bestimmung von A_{Konfokal} erfolgte experimentell über die Raman-spektroskopische Rasteraufnahme einer einzelnen SiNA (s. Abb. 7.11). Aus den orts aufgelösten Raman-Intensitäten der Phononenbande des Siliziums wurde ein Linienprofil erstellt. Dieses Linienprofil wurde anschließend mit einem Gauß-Profil angenähert und die Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half maximum*) bestimmt. Das FWHM gibt dabei das laterale Auflösungsvermögen des verwendeten Aufbaues an. Daraus lässt sich A_{Konfokal} wie folgt berechnen:

$$A_{\text{Konfokal}} = \pi \left(\frac{\text{FWHM}}{2} \right)^2. \quad (7.6)$$

Zur Bestimmung der Fläche des *hot-spots* (A_{HS}) wird zunächst die elektrische Nahfeldverteilung bei paralleler Anregung zur Dimer-Achse der SiNA berechnet. Aus der orts aufgelösten Auftragung des Betragsquadrates der elektrischen Feldstärke in Abb. 7.12 a) lässt sich entnehmen, dass die Fläche des *hot-spots* sich auf den unteren Teil der Zylinderhälften im geringsten Abstand beschränkt. Damit berechnet sich A_{HS} zu:

$$A_{\text{HS}} = 2 \cdot \theta \cdot h \cdot r \quad (7.7)$$

mit θ Winkel des *hot-spots* in Radiant, r dem Radius der SiNA-Zylinder und h der Höhe des *hot-spots* (vgl. Abb. 7.12 a)).

Um den SERS-Verstärkungsfaktor (V_{SERS}) berechnen zu können, werden die Raman- und SERS-Intensitäten benötigt. Es werden drei Raman-Spektren an drei unterschiedlichen Positionen des Carotenal-funktionalisierten Saphirsubstrates aufgenommen und daraus die mittlere integrierte Raman-Intensität für die beiden Schwingungsmoden berechnet (vgl.

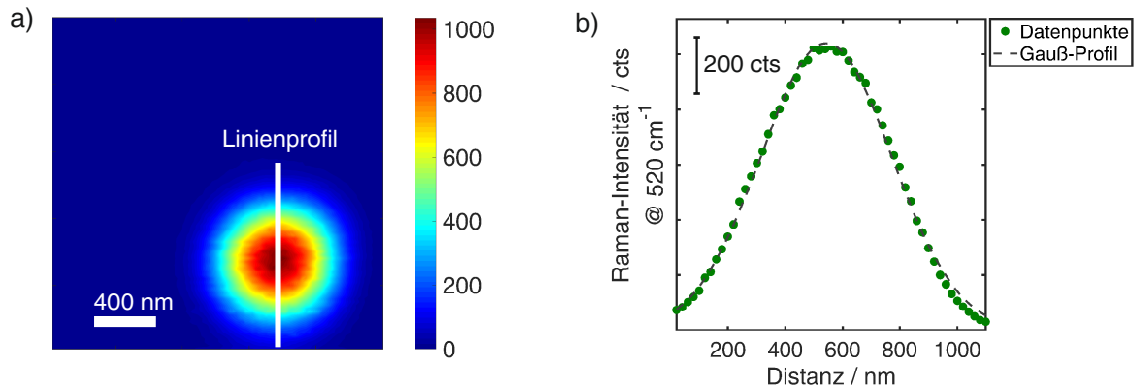


Abb. 7.11: Ortsaufgelöste farbkodierte Raman-Intensität bei $\tilde{\nu}_{\text{Ph.}} = 520 \text{ cm}^{-1}$ nach Abrastern einer SiNA. $\lambda_{\text{An.}} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 19 \text{ mW}$, $t_{\text{Int.}} = 100 \text{ ms}$, Pixelgröße $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, Objektiv $100\times$ NA 0.9, Witec Alpha 300 R. b) Raman-Intensität entlang des in a) eingezeichneten Linienprofils. Die Datenpunkte wurden mit einer Gauß-Funktion angenähert. Das FWHM wurde für die Berechnung der Laserspotfläche (A_{Konfokal}) herangezogen, welche für die folgenden Berechnungen der SERS-Verstärkungsfaktoren benötigt wird.

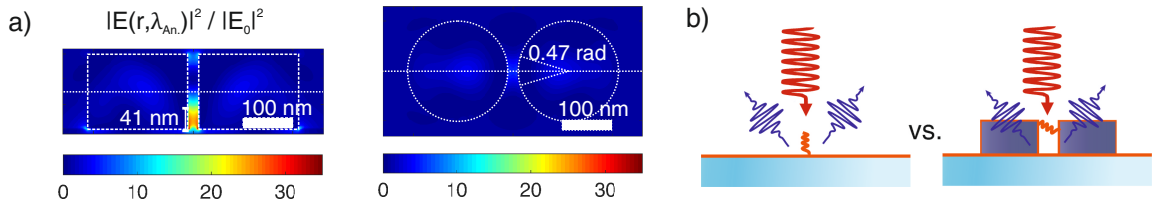


Abb. 7.12: a) Ortsaufgelöstes Falschfarbenbild der berechneten lokalen elektrischen Felderhöhung auf SiNA bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{An.} = 632.8$ nm. Die effektive Höhe von $h = 41$ nm sowie der effektive Winkel $\theta = 0.47$ rad des hot-spots sind ebenfalls dargestellt. Die horizontale Linie zeigt die Position der Draufsicht (unten) und der Seitenansicht (oben) an. b) Zur Bestimmung des SERS-Verstärkungsfaktors (V_{SERS}) wird das Raman-Signal des Carotens auf dem Substrat mit dem auf den SiNA verglichen.

Abb. 7.13 a)). Dazu wird ein Lorentz-Profil an die Schwingungsbanden angenähert. Unter den gleichen experimentellen Bedingungen werden die integrierten Raman-Intensitäten der 25 funktionalisierten SiNA bestimmt und anschließend der SERS-Verstärkungsfaktor (V_{SERS}) mit Gl. 7.5 ermittelt. Die integrierten SERS-Intensitäten (I_{SERS}) ist dabei um die integrierten mittleren Raman-Intensitäten des Substrates korrigiert worden. Zwei repräsentative Raman-Spektren des relevanten Spektralbereichs sind in Abb. 7.13 a) dargestellt sowie die berechneten SERS-Verstärkungsfaktoren der einzelnen SiNA für die beiden Schwingungsmoden im Histogramm in Abb. 7.13 c). Beide Verstärkungsfaktorverteilungen zeigen eine geringe Varianz, welches auf die hohe Homogenität der SiNA und der homogenen Funktionalisierung der Oberfläche mit Carotenal zurückzuführen ist. Der mittlere SERS-Verstärkungsfaktor für die Schwingungsmoden bei $\tilde{\nu}_{C-C} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ beträgt $\bar{V}_{SERS, 1154} = 1700 \pm 300$ und für die Schwingungsmoden bei $\tilde{\nu}_{C=C} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich ein mittlerer Verstärkungsfaktor von $\bar{V}_{SERS, 1522} = 1400 \pm 200$. Beide experimentell ermittelten Verstärkungsfaktoren stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den theoretisch berechneten maximalen Verstärkungsfaktoren

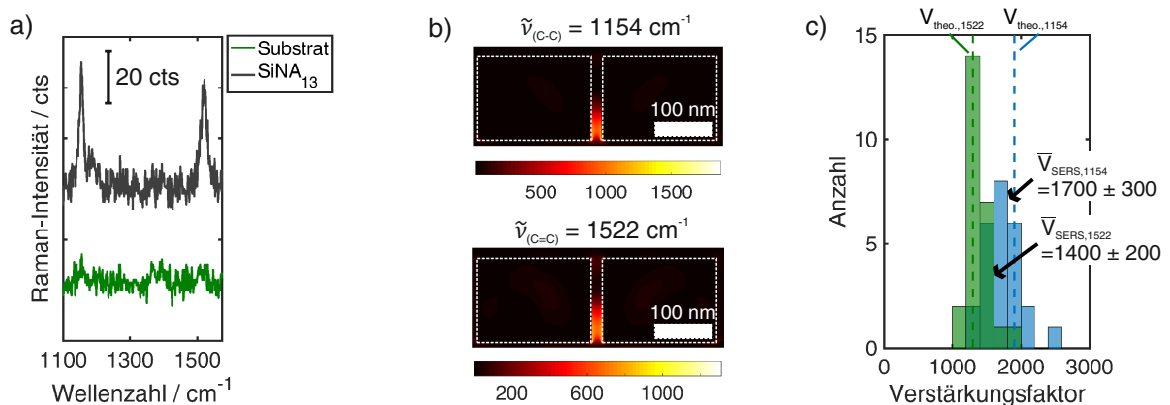


Abb. 7.13: a) Repräsentative gestapelte Raman-Spektren von der Carotenal-funktionalisierten SiNA₁₃ und von dem Carotenal-funktionalisierten Substrat. $\lambda_{An.} = 632.8$ nm, $P = 50 \mu\text{W}$, $t_{int.} = 60$ s. b) Falschfarbenbild der ortsaufgelösten, theoretisch berechneten Verstärkungsfaktoren für beide Schwingungsmoden ($\tilde{\nu}_{C-C}$ und $\tilde{\nu}_{C=C}$) berechnet über $|E(r, \lambda_{An.})|^2 |E(r, \lambda_{Raman})|^2 / |E(\lambda_{Ref.})|^4$. $E(r, \lambda)$ ist das elektrische Feld an der Position r bei der Wellenlänge λ . $E_{Ref.}$ ist das elektrische Feld auf dem Saphirsubstrat und damit unabhängig von r und λ . c) Verteilung der experimentell bestimmten SERS-Verstärkungsfaktoren für die 25 einzelnen SiNA, sowie deren Mittelwert und der theoretisch berechnete SERS-Verstärkungsfaktor.

von $V_{\text{theo., 1154}} = 1900$ und $V_{\text{theo., 1522}} = 1300$ überein.

Auf ähnliche Art und Weise wurde der Verstärkungsfaktor für die oberflächenverstärkte Fluoreszenz bestimmt. Aus den Graustufenbildern der fluoreszenzmikroskopischen Charakterisierungen wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen die mittleren Intensitäten für das funktionalisierte Saphirsubstrat ($I_{\text{Sub.}}$), für die funktionalisierten SiNA (I_{SEF}) und für das reine Saphirsubstrat ($I_{\text{Sap.}}$) bestimmt. Wie bereits aus den Messergebnissen in Abb. 7.6 ersichtlich, fluoresziert Saphir bei der Anregung von $\lambda_{\text{An.}} = 488 \text{ nm}$ ebenfalls und muss daher in der Berechnung berücksichtigt werden. Die gleiche molekulare Funktionalisierung der Probe ermöglicht die gleichen Vereinfachungen wie beim SERS-Verstärkungsfaktor. Daraus ergibt sich für die Berechnung des SEF-Verstärkungsfaktors (V_{SEF}):

$$V_{\text{SEF}} = \frac{(I_{\text{SEF}} - I_{\text{Sub.}}) \cdot A_{\text{Konfokal}}}{(I_{\text{Sub.}} - I_{\text{Sap.}}) \cdot A_{\text{HS}}} \quad (7.8)$$

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse für die elektrische Nahfeldverstärkung ($|E(r, \lambda_{\text{An.}})|^2 / E_0|^2$) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 488 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 7.14 a) berechnet sich die Fläche des *hot-spots* (A_{HS}) analog aus Gl. 7.7 mit $\theta = 0.45 \text{ rad}$ und $h = 61 \text{ nm}$. Im diesem Fall beschreibt A_{Konfokal} die Fläche, welche bei der Bestimmung des verstärkten Fluoreszenzsignals (I_{SEF}) auf der SiNA berücksichtigt wurde. Zur Analyse der SEF-Intensität (I_{SEF}) wurde die Intensität über eine kreisförmige Fläche von $A_{\text{Konfokal}} = 0.257 \mu\text{m}^2$ gemittelt. Der Kreisbogen wurde dabei so gewählt, dass dieser auf dem FWHM der Intensitätsverteilung des Graustufenbildes bei einer einzelnen SiNA liegt und wurde anschließend für alle 25 SiNA konstant gehalten. Die aus Gl. 7.8 bestimmten SEF-Verstärkungsfaktoren auf den einzelnen SiNA sind in Abb. 7.14 c) dargestellt. Es ergibt sich ein mittlerer SEF-Verstärkungsfaktor von $\bar{V}_{\text{SEF}} = 470 \pm 90$. Dieser stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem theoretischen SEF-Verstärkungsfaktor von $V_{\text{theo., SEF}} = 550$ überein.

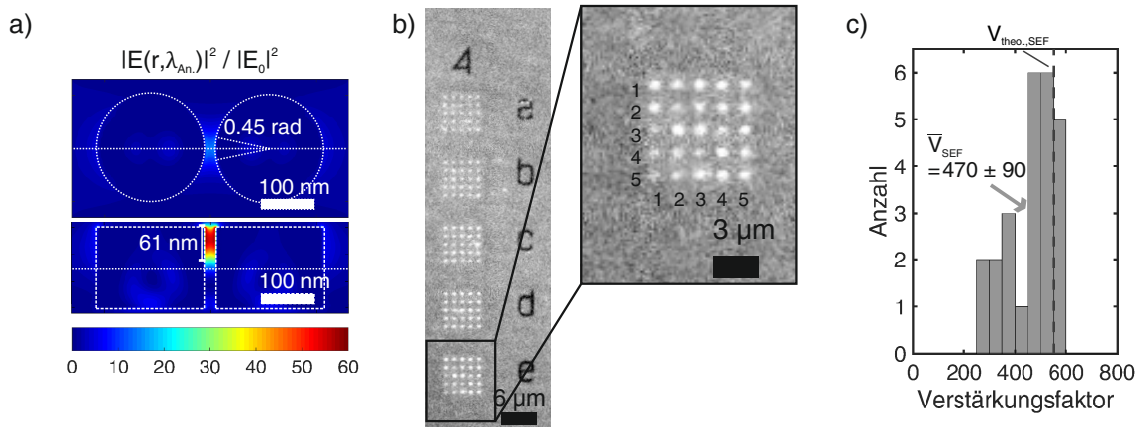


Abb. 7.14: a) Falschfarbenbild der orts aufgelösten elektrischen Nahfeldverstärkung auf einer SiNA bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}} = 488 \text{ nm}$ in der Draufsicht (oben) und in der Seitenansicht (unten). Die horizontale Linie zeigt die Position der Draufsicht (unten) und der Seitenansicht (oben) an. b) Graustufenbild der Fluoreszenzintensität unterschiedlicher SiNA-Arrays (links) und eine vergrößerte Darstellung des relevanten SiNA-Arrays (rechts). $\lambda_{\text{An.}} = 488 \text{ nm}$, $t_{\text{int.}} = 4 \text{ s}$. c) Häufigkeitsverteilung der experimentell bestimmten SEF-Verstärkungsfaktoren und den mittleren SEF-Verstärkungsfaktor \bar{V}_{SEF} für die 25 einzelnen SiNA sowie den theoretischen erwarteten SEF-Verstärkungsfaktor.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Ausführung zur Bestimmung der theoretischen Verstärkungsfaktoren bewusst kurz gehalten wurden, da die Herleitungen von Javier Cambiasso aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefan A. Maier durchgeführt wurden.

Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass sich SiNA eignen, um sowohl die Raman-Streuung als auch die Fluoreszenz effektiv bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zu verstärken. Des Weiteren stimmen die Verstärkungsfaktoren sehr gut mit den theoretischen berechneten Verstärkungsfaktoren überein. Doch wie groß sind diese Faktoren im Vergleich zu metallischen Nanoantennen? Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, wurden die Verstärkungsfaktoren für Goldnanoantennen-Dimere (AuNA) mit den gleichen Dimensionen berechnet ($D=200\text{ nm}$, $H=150\text{ nm}$, $G=2\text{ nm}$, 4 nm und 10 nm). Gold wurde gewählt, da es das am weitesten verbreitete plasmonische Material darstellt.^[159] Es sei darauf hingewiesen, dass bei diesen Simulationen zur Berechnung des SERS- und SEF-Verstärkungsfaktors ein Molekül im Vakuum mit einem Molekül auf der Oberfläche in der Lücke der Nanoantenne verglichen wird unter Berücksichtigung des experimentellen Aufbaus (vgl. Abb. 7.15 c)). Die theoretischen SERS-Verstärkungsfaktoren SiNA liegen etwa drei Größenordnungen unter denen der AuNA (s. Abb. 7.15 a)). Dies untermauert den Stellenwert von Goldnanoantennen in der SERS.^[9,29] Die SEF-Verstärkungsfaktoren der SiNA steigen mit kleiner werdenden Abständen linear aufgrund der zunehmenden Quanteneffizienz der Nanoantennen (s. Abb. 7.15 a)). Der SEF-Verstärkungsfaktor für die AuNA nimmt sogar zu kleineren Abständen ab. Dies liegt darin begründet, dass zu kleineren Abständen mehr strahlungsfreie Kanäle in der AuNA erzeugt werden, welches die Strahlungseffizienz der AuNA vermindert. Die vielen strahlungsfreien Kanäle lassen sich auf den hohen Imaginärteil der elektrischen Permittivität zurückführen.^[149] Der Imaginärteil ist in Silizium zwei Größenordnungen kleiner.^[160] Dieser Vergleich der SEF-Verstärkungsfaktoren bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}}=488\text{ nm}$ ist nicht ganz fair, da in diesem Spektralbereich nur die sehr verlustreichen Interbandübergänge in den AuNA angeregt werden können. Zu höheren

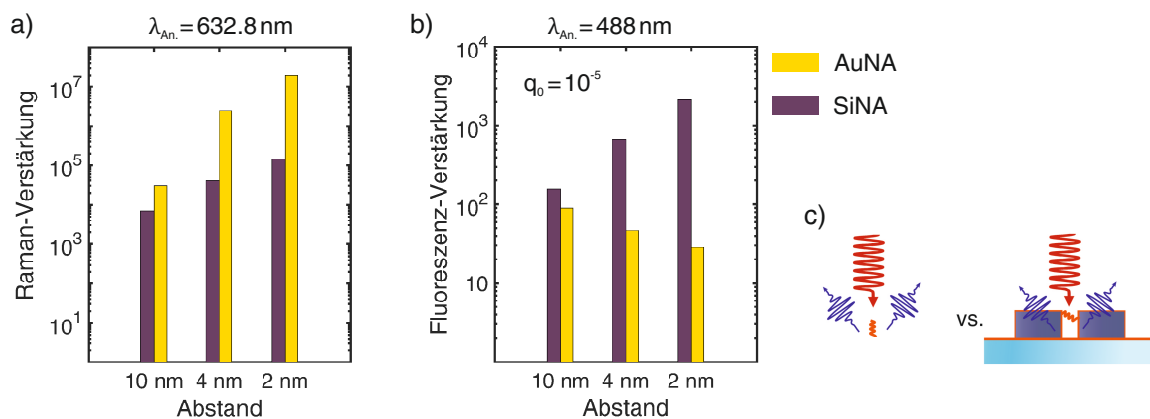


Abb. 7.15: a) Theoretische Raman-Verstärkungen auf AuNA und SiNA mit unterschiedlichen Lückenabständen bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}}=632.8\text{ nm}$. b) Theoretische Fluoreszenz Verstärkungen auf AuNA und SiNA mit unterschiedlichen Abständen bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{An.}}=488\text{ nm}$. c) Im Gegensatz zu den vorher berechneten Verstärkungsfaktoren wurde dieses Mal das verstärkte Signal des Moleküls mit dem eines Moleküls im Vakuum verglichen. Daher können die Absolutwerte von den experimentellen Werten abweichen, jedoch die relativen Verhältnisse bleiben die Gleichen.

Anregungswellenlängen $\lambda_{An.} > 600 \text{ nm}$ erreichen die SEF-Verstärkungsfaktoren von AuNA wesentlich größere Werte und liegen über denen der dielektrischen SiNA. ^[161]

Die SiNA stellen für unseren speziellen Fall der Detektion der SEF und SERS zur Berechnung der jeweiligen Verstärkungsfaktoren ein gutes System dar. Dank der nahezu verlustfreien Streuung der SiNA im blauen/grünen Spektralbereich konnte die Verstärkung der Fluoreszenz und der Raman-Streuung durch Anregung der elektronischen und vibronischen Zustände bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen am selben molekularen System realisiert werden. Im Vergleich zu den AuNA sind die erhaltenden SEF- und SERS-Verstärkungsfaktoren für die SiNA vergleichsweise klein, jedoch treten bei den AuNA unter bestimmten Voraussetzungen große Verluste auf, welches die SiNA zu den besseren Nanoantennen macht. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass beim Entwickeln von maßgeschneiderten NA für die jeweilige Problemstellung nicht nur die Morphologie und Gestalt sondern auch das Material eine entscheidende Rolle spielt. Ferner stellen dielektrische Nanoantennen eine neue interessante Klasse der nahezu verlustfreien Nanoantennen dar, die in einigen Bereichen die wohl etablierten metallischen Nanoantennen ersetzen können.

7.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die molekulare Funktionalisierung von dielektrischen Nanostrukturen wie den SiNA erfordert im Vergleich zu metallischen Nanostrukturen neue Verfahren. Es wurde gezeigt, dass eine homogene kovalente Anbindung eines Carotin-Derivats gleichermaßen auf dem Saphirsubstrat als auch auf den SiNA über einen Silan-Anker möglich ist. Die erfolgreiche Anbindung des verwendeten Silan-Ankers (APTMS) wurde über einen indirekten Nachweis von gebundenen negativ geladenen AuNP auf der Probe bewiesen. Die fluoreszenzmikroskopischen Charakterisierungen bestätigen ebenfalls die homogene Anbindung des Carotenals an das Saphirsubstrat. Die Fluoreszenz und der große Raman-Streuquerschnitt des Carotenals ermöglichten den Nachweis mittels SEF und SERS bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen auf der selben SiNA ohne negative Einflussnahme. Die SiNA wurden dabei so entworfen, dass bei beiden Anregungswellenlängen ein *hot-spot* in der Lücke der Zylinderhälften der SiNA angeregt wird. Aus den REM-Aufnahmen der SiNA ging hervor, dass die SiNA eine sehr einheitliche Morphologie aufweisen. Die einheitliche Morphologie der SiNA zusammen mit der homogenen molekularen Funktionalisierung der SiNA spiegelte sich ebenfalls in den experimentell bestimmten SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren wider. Sowohl der mittlere SEF-Verstärkungsfaktor von $\bar{V}_{SEF} = 470 \pm 90$ als auch die mittleren SERS-Verstärkungsfaktoren für die beiden intensivsten Raman-Banden von $\bar{V}_{SERS, 1154} = 1700 \pm 300$ und $\bar{V}_{SERS, 1522} = 1400 \pm 200$ stimmen mit den theoretisch berechneten SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren überein.

Im Vergleich zu metallischen Nanostrukturen aus Gold mit denselben Dimensionen zeigen Simulationen, dass die erwarteten SERS-Verstärkungsfaktoren um drei Größenordnungen über denen der SiNA liegen. Der erwartete SEF-Verstärkungsfaktor kann je nach Anregungswellenlänge für die SiNA deutlich größer sein, da in den AuNA im grünen und blauen Spektralbereich ein starkes Auslöschung der Fluoreszenz der Fluorophore auftritt. Die

SiNA bieten zwei entscheidende Vorteile im Vergleich zu den metallischen Nanostrukturen. Auch bei Anregung mit hohen Leistungsdichten, bei denen auf Goldnanoantennen keine stabilen SERS-Spektren mehr aufgenommen werden können, weisen die SiNA nur eine geringe lokale Temperaturerhöhung auf.^[46] Die geringeren Verstärkungsfaktoren können somit durch höhere Leistungsdichten teilweise kompensiert werden. Ferner können die Fluorophore direkt auf der dielektrischen Nanostruktur immobilisiert werden, da die Fluoreszenz nicht bei einem direkten Kontakt mit der Nanostruktur ausgelöscht wird. Im Vergleich zu Goldnanostrukturen, bei denen aufgrund der Plasmonenresonanzen die effiziente Verstärkung des Fluoreszenz- und Raman-Signals spektral für Wellenlängen kleiner $\lambda_{Pl} \approx 600$ nm limitiert ist, können in SiNA ebenfalls magnetische und elektrische Resonanzen im Spektralbereich bis $\lambda \approx 400$ nm angeregt werden. Damit können die optischen Eigenschaften der SiNA im sichtbaren Spektralbereich für die SEF- und SERS-Anwendungen sehr variabel angepasst werden.

Gerade die reproduzierbare Nanofabrikation von Siliziumnanostrukturen mit einem Abstand weniger Nanometer stellt ein interessantes System für Anwendung in oberflächenverstärkten Techniken dar. Es werden SERS-Verstärkungsfaktoren von $\sim 10^6$ ^[162] für einen Abstand von $G = 4$ nm erwartet. Diese kleinen Abstände könnten entweder über ein Zwei-Zyklen-EBL-Prozess oder über die molekulare Verbrückung von Siliziumnanopartikel realisiert werden, wie es für Goldnanopartikel gezeigt wurde.^[101] Aufgrund der geringen lokalen Temperaturerhöhungen bei resonanter Anregung von Siliziumnanostrukturen könnte es ebenfalls durch optisches Drucken möglich sein, diese geringen Abstände zwischen zwei gedruckten Siliziumnanopartikeln zu erzeugen.^[163] Eine weitere Erhöhung der lokalen elektrischen Feldverstärkung in Kombination mit einem stark gerichteten Streuverhalten der SiNA ermöglicht die Untersuchung weiterer Moleküle. Mit der vorgestellten Funktionalisierungsrouten können auch andere Amino-reaktive Spezies kovalent an die Siliziumnanostruktur gebunden werden. Gerade photostabile Moleküle stellen ein interessantes System für die Raman-spektroskopische Charakterisierung bei hohen Leistungsdichten sowie unter Variation der Anregungspolarisation dar.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Synthesen und Fabrikationsrouten von maßgeschneiderten Nanoantennen für die Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie diskutiert. Jeweils zwei Kapitel beinhalten maßgeschneiderte Nanoantennen die mittels *bottom-up*- bzw. *top-down*-Verfahren hergestellt worden sind. Durch die gezielte und reproduzierbare Herstellung von Nanoantennen wurden deren optische Eigenschaften auf die jeweilige Fragestellung angepasst. Die vorgestellten Nanoantennen zeigen großes Potential für die weitere Anwendung in katalytischen Studien, der Nanodiagnostik sowie der Einzel-Molekül-Spektroskopie.

Bifunktionale Goldnanosterne (AuNS), welche die katalytischen Eigenschaften von kleinen Nanopartikeln und die plasmonischen Eigenschaften von großen Nanopartikeln vereinen, wurden für die zeitaufgelöste Raman-spektroskopische Reaktionsverfolgung synthetisiert. Anhand einer chemisch getriebenen Gold-katalysierten Modellreaktion wurde in Kap.4 der Einfluss der Morphologie der AuNS auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Über eine modifizierte Syntheseroute konnte die Anzahl und die Form der Zacken der AuNS kontrolliert werden. Die Unterschiede der nanoskopischen Morphologien der AuNS wurden röntgendiffraktometrisch und elektronenmikroskopisch verifiziert. Mit Hilfe von zeitaufgelöster oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie konnte die Gold-katalysierte chemische Reduktion der Nitrospezies zur Aminospezies schwingungsspektroskopisch direkt nachgewiesen werden und die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf den AuNS mit runderen und weniger Zacken wurde auf die geringere Anzahl katalytisch aktiver Zentren zurückgeführt. Als Mechanismus für den notwendigen Elektronentransfer vom Metall zur Nitrospezies ist ein Transfer der Elektronen entlang des aromatischen π -Systems des 4-Nitrothiophenols postuliert worden. Aus dem Vergleich mit berechneten Schwingungsspektren wurde eine erste Hypothese für ein mögliches Zwischenprodukt aufgestellt. Die hergestellten AuNS zeigen großes Potential für eine genauere Analyse des vorliegenden Reaktionsmechanismus.

Die Entwicklung einer neuen, schnellen und reproduzierbaren Syntheseroute von Gold/Gold-Kern/Satellitenpartikeln (AuKSP) wird in Kap.5 diskutiert. Die Assemblierung der negativ geladenen Citrat-stabilisierten Goldnanopartikel (AuNP) und der positiv geladenen (11-Mercaptoundecyl)trimethylammoniumbromid-funktionalisierten (MUTAB) super-sphärischen AuNP (ssAuNP) basiert auf der attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung der AuNP und erfolgt auf einer Zeitskala weniger Sekunden. Aus dem geringen und konstanten Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikeln folgt eine starke plasmonische Kopplung der AuNP, welches zu einer zusätzlichen Bande – der Kopplungsbande – im Extinktionsspektrum führt. Es wurde experimentell gezeigt, dass die spektrale Lage der Kopplungsbande abhängig ist von der Anzahl, dem Durchmesser und dem Material der Satelliten sowie

dem Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikeln, welches durch die FEM-Berechnungen der theoretischen Extinktionsquerschnitte der AuKSP bestätigt werden konnte. Nach einer zusätzlichen molekularen Funktionalisierung der AuKSP mit einem Raman-aktiven Molekül konnte das verstärkte Raman-Streulicht einzelner AuKSP in Suspension detektiert werden. Als Raman-aktive Moleküle eignen sich dabei besonders Thiophenol-Derivate und Polyene mit endständigen Thiolgruppen. Des Weiteren konnte die Abhängigkeit der plasmonischen Eigenschaften der 4-Nitrothiophenol-funktionalisierten AuKSP auf die Verstärkung des Raman-Signals bei zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen qualitativ gezeigt werden. Zum Schluss wurden zwei Routen zur Synthese von super-sphärischen AuKSP - bestehend aus super-sphärischen Kern- und Satellitenpartikel - beschrieben, die ein sehr interessantes System aufgrund ihrer hohen Symmetrie für die Erforschung von Phänomenen in der Plasmonik darstellen. Daneben finden die AuKSP aufgrund ihrer hohen Variabilität in Bezug auf die plasmonischen Eigenschaften als auch in Bezug auf die vielen möglichen Raman-Signaturen ebenso Anwendung in der Nanodiagnostik als Markierungspartikel.

Die Elektronenstrahlolithographie (EBL, *electron beam lithography*) ist ein weit verbreitetes *top-down*-Verfahren zur Herstellung von Nanostrukturen. In Kap.6 werden zwei Verfahren zur Fabrikation von Goldnanoantennen-Dimeren (AuNA) mit einem Abstand von $G < 10\text{ nm}$ diskutiert. Zum einen können diese kleinen Abstände durch das Schreiben der beiden Zylinder der AuNA in zwei Schritten – mit dem Zwei-Zyklen-EBL-Prozess – realisiert werden. Zum anderen wird ein Verfahren analysiert bei dem die beiden Zylinder gestapelt übereinander und nur durch eine molekulare Schicht getrennt voneinander vorliegen. Aus den korrelativen elastischen polarisationsaufgelösten Streuspektren einzelner AuNA mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten die intensivsten transversalen und longitudinalen Plasmonenmoden der AuNA identifiziert werden. Aus der spektralen Lage und der Phasenverschiebung einiger Banden wurden Rückschlüsse auf die nanoskopische Morphologie in der Lücke der AuNA gezogen. Eine tiefer gehende Betrachtung der Qualität der AuNA erfolgte nach einer molekularen Funktionalisierung mit Raman-aktiven Molekülen anhand von polarisationsaufgelöster Raman-Spektren. Gerade der Zwei-Zyklen-EBL-Prozess bietet eine große Bandbreite an Möglichkeiten zur Herstellung verschiedener maßgeschneiderter Nanoantennen auf einem Substrat.

Neben den metallischen plasmonischen Nanoantennen der vorherigen Kapitel wurden in Kap.7 Siliziumnanoantennen-Dimere (SiNA) als alternative dielektrische Nanoantennen für die Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*) als auch der oberflächenverstärkten Fluoreszenz (SEF, *surface-enhanced fluorescence*) untersucht. Die homogene molekulare Funktionalisierung der gesamten Probe mit trans- β -Apo-8'-Carotenal (Carotenal) ermöglichte die quantitative Analyse der SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren auf dielektrischen Nanoantennen am selben molekularen System. Die SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Ein theoretischer Vergleich der SiNA mit den AuNA zeigte, dass die SiNA den AuNA in Bezug auf die maximalen SERS- und SEF-Verstärkungsfaktoren unterlegen sind, dennoch Vorteile gegenüber den metallischen Nanoantennen haben. Die geringen lokalen Temperaturerhöhungen bei resonanter Anregung der SiNA ermöglicht die

Verwendung wesentlich höherer Leistungsdichten. Auch bei direktem Kontakt der Fluorophore mit der Nanoantennenoberfläche tritt nahezu keine Auslöschung der Fluoreszenz auf.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Taniguchi, N. *Proc. Intl. Conf. Prod. London* **1974**, 18-23.
- [2] Feynman, R. P. *Miniaturization* **1959**, 282–296.
- [3] Paschen, H.; Coenen, C.; Fleischer, T.; Grünwald, R.; Oertel, D.; Revermann, C. *Nanotechnologie: Forschung, Entwicklung, Anwendung*; Springer **2006**.
- [4] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55–75.
- [5] Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. *Gold Bulletin* **2007**, 40, 270–277.
- [6] Caruso, F. *Colloids and colloid assemblies: synthesis, modification, organization and utilization of colloid particles*; Wiley **2006**.
- [7] Landis, S. *Lithography*; Wiley **2013**.
- [8] Menéndez-Manjón, A.; Barcikowski, S. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 4285–4290.
- [9] Maier, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*; Springer **2007**.
- [10] Schlücker, S. *SERS: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*; Wiley **2011**.
- [11] Wang, X.-P.; Zhang, Y.; König, M.; Papadopoulou, E.; Walkenfort, B.; Kasimir-Bauer, S.; Bankfalvi, A.; Schlücker, S. *Analyst* **2016**, 141, 5113–5119.
- [12] Xie, W.; Grzeschik, R.; Schlücker, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13729–13733.
- [13] Xie, W.; Walkenfort, B.; Schlücker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 135, 1657–1660.
- [14] Xie, W.; Herrmann, C.; Kömpe, K.; Haase, M.; Schlücker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19302–19305.
- [15] Compton, A. H. *Phys. Rev.* **1923**, 21, 483–502.
- [16] Smekal, A. *Naturwiss.* **1923**, 11, 873–875.
- [17] Raman, C.; Krishnan, K. *Nature* **1928**, 121, 501–502.
- [18] Landsberg, G.; Mandelstam, L. *Naturwiss.* **1928**, 16, 557–558.
- [19] Schrader, B. *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*; Wiley **2008**.
- [20] Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*; Wiley **2012**.
- [21] Long, D. A. *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*; Wiley **2002**.

- [22] Gupta, R.; Xiong, Q.; Adu, C.; Kim, U.; Eklund, P. *Nano Lett.* **2003**, 3, 627–631.
- [23] Balkanski, M.; Wallis, R.; Haro, E. *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 1928–1934.
- [24] Milichko, V. A.; Zuev, D. A.; Baranov, D. G.; Zograf, G. P.; Volodina, K.; Krasilin, A. A.; Mukhin, I. S.; Dmitriev, P. A.; Vinogradov, V. V.; Makarov, S. V.; Belov, P. A. *Laser Photonics Rev.* **2017**, 1700227.
- [25] Zograf, G. P.; Petrov, M. I.; Zuev, D. A.; Dmitriev, P. A.; Milichko, V. A.; Makarov, S. V.; Belov, P. A. *Nano Lett.* **2017**, 17, 2945–2952.
- [26] Maier, S. A.; Atwater, H. A. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 10.
- [27] Kittel, C. *Elementary statistical physics*; Courier Corporation **2004**.
- [28] Cai, W.; Shalaev, V. *Optical metamaterials: fundamentals and applications*; Springer **2009**.
- [29] Schlücker, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4756–4795.
- [30] Drude, P. *Ann. Phys.* **1900**, 306, 566–613.
- [31] Zhou, J.; Koschny, T.; Kafesaki, M.; Economou, E.; Pendry, J.; Soukoulis, C. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 223902.
- [32] Zhao, Q.; Zhou, J.; Zhang, F.; Lippens, D. *Mater. Today* **2009**, 12, 60–69.
- [33] Kuznetsov, A. I.; Miroshnichenko, A. E.; Fu, Y. H.; Zhang, J.; Luk'yanchuk, B. *Sci. Rep.* **2012**, 2, 492–498.
- [34] Ahmadi, A.; Mosallaei, H. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 045104.
- [35] Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, 330, 377–445.
- [36] Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*; Wiley **2008**.
- [37] Jahani, S.; Jacob, Z. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, 11, 23–36.
- [38] Bakker, R. M.; Permyakov, D.; Yu, Y. F.; Markovich, D.; Paniagua-Domínguez, R.; Gonzaga, L.; Samusev, A.; Kivshar, Y.; Luk'yanchuk, B.; Kuznetsov, A. I. *Nano Lett.* **2015**, 15, 2137–2142.
- [39] Simoncelli, S.; Roller, E.-M.; Urban, P.; Schreiber, R.; Turberfield, A. J.; Liedl, T.; Lohmüller, T. *ACS Nano* **2016**, 10, 9809–9815.
- [40] Ringler, M.; Schwemer, A.; Wunderlich, M.; Nichtl, A.; Kürzinger, K.; Klar, T.; Feldmann, J. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 203002.
- [41] Baffou, G.; Berto, P.; Bermúdez Ureña, E.; Quidant, R.; Monneret, S.; Polleux, J.; Rigneault, H. *ACS Nano* **2013**, 7, 6478–6488.

- [42] Cortés, E.; Xie, W.; Cambiasso, J.; Jermyn, A. S.; Sundararaman, R.; Narang, P.; Schlücker, S.; Maier, S. A. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14880.
- [43] Morton, S. M.; Jensen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4090–4098.
- [44] Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102–1106.
- [45] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667.
- [46] Caldarola, M.; Albella, P.; Cortés, E.; Rahmani, M.; Roschuk, T.; Grinblat, G.; Oulton, R. F.; Bragas, A. V.; Maier, S. A. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7915.
- [47] Dodson, S.; Haggui, M.; Bachelot, R.; Plain, J.; Li, S.; Xiong, Q. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 496–501.
- [48] Ding, S.-Y.; Yi, J.; Li, J.-F.; Ren, B.; Wu, D.-Y.; Panneerselvam, R.; Tian, Z.-Q. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16021.
- [49] Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105.
- [50] Ruan, Q.; Shao, L.; Shu, Y.; Wang, J.; Wu, H. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 65–73.
- [51] Gellner, M.; Steinigeweg, D.; Ichilmann, S.; Salehi, M.; Schütz, M.; Kömpe, K.; Haase, M.; Schlücker, S. *Small* **2011**, *7*, 3445–3451.
- [52] Salehi, M.; Steinigeweg, D.; Ströbel, P.; Marx, A.; Packeisen, J.; Schlücker, S. *J. Biophotonics* **2013**, *6*, 785–792.
- [53] Mehtala, J. G.; Zemlyanov, D. Y.; Max, J. P.; Kadasala, N.; Zhao, S.; Wei, A. *Langmuir* **2014**, *30*, 13727–13730.
- [54] Zhu, W.; Banaee, M. G.; Wang, D.; Chu, Y.; Crozier, K. B. *Small* **2011**, *7*, 1761–1766.
- [55] Wang, D.; Zhu, W.; Best, M. D.; Camden, J. P.; Crozier, K. B. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2194–2198.
- [56] Zhu, W.; Crozier, K. B. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5228.
- [57] Selbach, F. *Synthese und Charakterisierung molekular verbrückter Edelmetall-Nanopartikel für die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2017**.
- [58] Kumar, K.; Carey, P. R. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3697–3707.
- [59] Li, M.; Chen, G. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11919–11927.
- [60] Zhang, Y.; Cui, Z.; Li, L.; Guo, L.; Yang, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 14656–14661.
- [61] Schlücker, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4756–4795.

- [62] Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- [63] Indrasekara, A. S. D. S.; Meyers, S.; Shubeita, S.; Feldman, L. C.; Gustafsson, T.; Fabris, L. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8891–8899.
- [64] Wustholz, K. L.; Henry, A.-I.; McMahon, J. M.; Freeman, R. G.; Valley, N.; Piotti, M. E.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10903–10910.
- [65] Xie, W.; Walkenfort, B.; Schlücker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1657–1660.
- [66] Yuan, H.; Khoury, C. G.; Hwang, H.; Wilson, C. M.; Grant, G. A.; Vo-Dinh, T. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 075102.
- [67] Schütz, M.; Steinigeweg, D.; Salehi, M.; Kömpe, K.; Schlücker, S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4216–4218.
- [68] Senthil Kumar, P.; Pastoriza-Santos, I.; Rodríguez-González, B.; Javier García de Abajo, F.; Liz-Marzán, L. M. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015606.
- [69] Cui, Q. L.; Xia, B.; Mitzscherling, S.; Masic, A.; Li, L. D.; Bargheer, M.; Möhwald, H. *Colloids Surf. A - Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *465*, 20–25.
- [70] Das, A. K.; Raj, C. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21041–21046.
- [71] Lopez, N.; Janssens, T.; Clausen, B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. *J. Catal.* **2004**, *223*, 232–235.
- [72] Millstone, J. E.; Wei, W.; Jones, M. R.; Yoo, H.; Mirkin, C. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2526–2529.
- [73] Ha, T. H.; Koo, H.-J.; Chung, B. H. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1123–1130.
- [74] Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1783–1791.
- [75] Li, J.; Liu, J.; Yang, Y.; Qin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7039–7042.
- [76] Xie, W.; Herrmann, C.; Kömpe, K.; Haase, M.; Schlücker, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19302–19305.
- [77] Joseph, V.; Engelbrekt, C.; Zhang, J.; Gernert, U.; Ulstrup, J.; Kneipp, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7592–7596.
- [78] Li, J.; Liu, J.; Yang, Y.; Qin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7039–7042.
- [79] Kim, K.; Lee, I. *Langmuir* **2004**, *20*, 7351–7354.
- [80] Cui, Q.; Yashchenok, A.; Li, L.; Möhwald, H.; Bargheer, M. *Colloids Surf. A - Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *470*, 108–113.

- [81] Tsutsumi, H.; Furumoto, S.; Morita, M.; Matsuda, Y. *J. Colloid Interf. Sci.* **1995**, *171*, 505–511.
- [82] Zhao, L. B.; Chen, J. L.; Zhang, M.; Wu, D. Y.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4949–4958.
- [83] Yoon, J. H.; Lim, J.; Yoon, S. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7199–7208.
- [84] Gandra, N.; Singamaneni, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11540–11542.
- [85] Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, *382*, 607–609.
- [86] Alivisatos, A. P.; Johnsson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P.; Schultz, P. G. *Nature* **1996**, *382*, 609–611.
- [87] Sebba, D. S.; Mock, J. J.; Smith, D. R.; LaBean, T. H.; Lazarides, A. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1803–1808.
- [88] Höller, R. P.; Dulle, M.; Thomä, S.; Mayer, M.; Steiner, A. M.; Förster, S.; Fery, A.; Kuttner, C.; Chanana, M. *ACS Nano* **2016**, *10*, 5740–5750.
- [89] Dey, P.; Zhu, S.; Thurecht, K. J.; Fredericks, P. M.; Blakey, I. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2827–2837.
- [90] Gandra, N.; Abbas, A.; Tian, L.; Singamaneni, S. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2645–2651.
- [91] Yoon, J. H.; Yoon, S. *Langmuir* **2013**, *29*, 14772–14778.
- [92] provisional No 62/469.764, U.-P. “Efficient ligand exchange of a detergent bilayer on the surface of metal nanoparticles for molecular functionalization and assembly, corresponding functionalized nanoparticles and nanoparticle assemblies, and their use in plasmonic applications including surface-enhanced Raman spectroscopy”, **2017**.
- [93] Hayes, P. L.; Keeley, A. R.; Geiger, F. M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4495–4502.
- [94] Liu, K.; Zheng, Y.; Lu, X.; Thai, T.; Lee, N. A.; Bach, U.; Gooding, J. J. *Langmuir* **2015**, *31*, 4973–4980.
- [95] Jalali, F.; Gerandaneh, A. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2011**, *32*, 659–666.
- [96] Kedia, A.; Kumar, P. S. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4540–4549.
- [97] Rodríguez-Lorenzo, L.; Romo-Herrera, J. M.; Perez-Juste, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11544–11549.
- [98] Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 899–903.
- [99] Wang, H.; Brandl, D. W.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 53–62.
- [100] Prodan, E.; Nordlander, P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5444–5454.
- [101] Cha, H.; Yoon, J. H.; Yoon, S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 8554–8563.

- [102] Yoon, J. H.; Selbach, F.; Langolf, L.; Schlücker, S. *Small* **2017**, .
- [103] Schütz, M.; Müller, C. I.; Salehi, M.; Lambert, C.; Schlücker, S. *J. Biophotonics* **2011**, *4*, 453–463.
- [104] Wang, Y.; Schlücker, S. *Analyst* **2013**, *138*, 2224–2238.
- [105] Salehi, M.; Schneider, L.; Ströbel, P.; Marx, A.; Packeisen, J.; Schlücker, S. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2361–2367.
- [106] Wang, Y.; Rauf, S.; Grewal, Y. S.; Spadafora, L. J.; Shiddiky, M. J.; Cangelosi, G. A.; Schlücker, S.; Trau, M. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 9930–9938.
- [107] Jehn, C.; Küstner, B.; Adam, P.; Marx, A.; Ströbel, P.; Schmuck, C.; Schlücker, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7499–7504.
- [108] Wang, Y.; Salehi, M.; Schütz, M.; Rudi, K.; Schlücker, S. *Analyst* **2013**, *138*, 1764–1771.
- [109] Qian, X.; Peng, X.-H.; Ansari, D. O.; Yin-Goen, Q.; Chen, G. Z.; Shin, D. M.; Yang, L.; Young, A. N.; Wang, M. D.; Nie, S. *Nat. Biotechnol.* **2008**, *26*, 83–90.
- [110] Schütz, M.; Küstner, B.; Bauer, M.; Schmuck, C.; Schlücker, S. *Small* **2010**, *6*, 733–737.
- [111] Yoon, J. H.; Zhou, Y.; Blaber, M. G.; Schatz, G. C.; Yoon, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1371–1378.
- [112] Schütz, M.; Schlücker, S. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 1012–1016.
- [113] Küstner, B.; Gellner, M.; Schütz, M.; Schöppler, F.; Marx, A.; Ströbel, P.; Adam, P.; Schmuck, C.; Schlücker, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1950–1953.
- [114] Wissler, J.; Wehmeyer, M.; Bäcker, S.; Knauer, S.; Schlücker, S. *Anal. Chem.* **2017**, .
- [115] Wissler, J.; Bäcker, S.; Feis, A.; Knauer, S. K.; Schlücker, S. *Small* **2017**, *13*, 1700802.
- [116] Steinigeweg, D.; Schütz, M.; Salehi, M.; Schlücker, S. *Small* **2011**, *7*, 2443–2448.
- [117] Jeffrey, G. A.; Saenger, W. *Hydrogen bonding in biological structures*; Springer **2012**.
- [118] Sau, T. K.; Murphy, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649.
- [119] Dovgolevsky, E.; Haick, H. *Small* **2008**, *4*, 2059–2066.
- [120] Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater* **2003**, *15*, 1957–1962.
- [121] Murphy, C. J.; Thompson, L. B.; Alkilany, A. M.; Sisco, P. N.; Boulos, S. P.; Sivapalan, S. T.; Yang, J. A.; Chernak, D. J.; Huang, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2867–2875.
- [122] Lohse, S. E.; Murphy, C. J. *Chem. Mater* **2013**, *25*, 1250–1261.
- [123] Roelli, P.; Galland, C.; Piro, N.; Kippenberg, T. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 164–169.

- [124] Li, Z.; Xu, H. *Adv. Phys.* **2016**, *1*, 492–521.
- [125] Kinkhabwala, A.; Yu, Z.; Fan, S.; Avlasevich, Y.; Müllen, K.; Moerner, W. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 654–657.
- [126] Brown, L. V.; Yang, X.; Zhao, K.; Zheng, B. Y.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1272–1280.
- [127] D’Andrea, C.; Bochterle, J.; Toma, A.; Huck, C.; Neubrech, F.; Messina, E.; Fazio, B.; Marago, O. M.; Di Fabrizio, E.; Lamy de La Chapelle, M.; Gucciardi, P. G.; Pucci, A. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3522–3531.
- [128] Neubrech, F.; Weber, D.; Katzmann, J.; Huck, C.; Toma, A.; Di Fabrizio, E.; Pucci, A.; Härtling, T. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7326–7332.
- [129] Chirumamilla, M.; Toma, A.; Gopalakrishnan, A.; Das, G.; Zaccaria, R. P.; Krahne, R.; Rondanina, E.; Leoncini, M.; Liberale, C.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2353–2358.
- [130] Ahmed, A.; Gordon, R. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1800–1803.
- [131] Marinica, D. C.; Kazansky, A. K.; Nordlander, P.; Aizpurua, J.; Borisov, A. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1333–1339.
- [132] Jain, P. K.; Huang, W.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2080–2088.
- [133] Wang, H.; Fu, K.; Dreze, R.; Halas, N. *Appl. Phys. B* **2006**, *84*, 191–195.
- [134] Ghosh, S. K.; Nath, S.; Kundu, S.; Esumi, K.; Pal, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13963–13971.
- [135] van de Hulst, H. C. *Light scattering by small particles*; Courier Corporation **1981**.
- [136] Brem, S.; Schlücker, S. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15310–15317.
- [137] Huang, S.; Ming, T.; Lin, Y.; Ling, X.; Ruan, Q.; Palacios, T.; Wang, J.; Dresselhaus, M.; Kong, J. *Small* **2016**, *12*, 5190–5199.
- [138] Ciraci, C.; Hill, R.; Mock, J.; Urzhumov, Y.; Fernández-Domínguez, A.; Maier, S.; Pendry, J.; Chilkoti, A.; Smith, D. *Science* **2012**, *337*, 1072–1074.
- [139] Kleinman, S. L.; Sharma, B.; Blaber, M. G.; Henry, A.-I.; Valley, N.; Freeman, R. G.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *135*, 301–308.
- [140] Ahmed, A.; Gordon, R. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2625–2630.
- [141] Xie, W.; Schlücker, S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7570.
- [142] Albella, P.; Alcaraz de la Osa, R.; Moreno, F.; Maier, S. A. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 524–529.
- [143] Alessandri, I.; Lombardi, J. R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14921–14981.

- [144] Cambiasso, J.; Grinblat, G.; Li, Y.; Rakovich, A.; Cortés, E.; Maier, S. A. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1219–1225.
- [145] Regmi, R.; Berthelot, J.; Winkler, P. M.; Mivelle, M.; Proust, J.; Bedu, F.; Ozerov, I.; Begou, T.; Lumeau, J.; Rigneault, H.; García-Parajó, María, F.; Bidault, S.; Wenger, J.; Bonod, N. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 5143–5151.
- [146] Krasnok, A. E.; Miroshnichenko, A. E.; Belov, P. A.; Kivshar, Y. S. *Opt. Express* **2012**, *20*, 20599–20604.
- [147] Staude, I.; Miroshnichenko, A. E.; Decker, M.; Fofang, N. T.; Liu, S.; Gonzales, E.; Dominguez, J.; Luk, T. S.; Neshev, D. N.; Brener, I.; Kivshar, Y. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7824–7832.
- [148] Proust, J.; Bedu, F.; Gallas, B.; Ozerov, I.; Bonod, N. *ACS Nano* **2016**, *10*, 7761–7767.
- [149] Schmidt, M. K.; Esteban, R.; Sáenz, J.; Suárez-Lacalle, I.; Mackowski, S.; Aizpurua, J. *Opt. Express* **2012**, *20*, 13636–13650.
- [150] Hart, T.; Aggarwal, R.; Lax, B. *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 638–642.
- [151] Morita, M.; Ohmi, T.; Hasegawa, E.; Kawakami, M.; Suma, K. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 562–564.
- [152] Sandner, T.; Steinbach, A. M.; Knittel, P.; Diemant, T.; Behm, R. J.; Strehle, S.; Kranz, C.; Mizaikoff, B. *ACS Sens.* **2017**, *2*, 522–530.
- [153] Mimuro, M.; Nagashima, U.; Takaichi, S.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Katoh, T. *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1098*, 271–274.
- [154] Mimuro, M.; Nishimura, Y.; Yamazaki, I.; Katoh, T.; Nagashima, U. *J. Lumin.* **1992**, *51*, 1–10.
- [155] Pesek, C.; Warthesen, J. *J. Food Sci.* **1988**, *53*, 1517–1520.
- [156] Chou, H.-E.; Breene, W. M. *J. Food Sci.* **1972**, *37*, 66–68.
- [157] Pesek, C.; Warthesen, J. *J. Food Sci.* **1987**, *52*, 744–746.
- [158] McFarland, A. D.; Young, M. A.; Dieringer, J. A.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11279–11285.
- [159] West, P. R.; Ishii, S.; Naik, G. V.; Emani, N. K.; Shalaev, V. M.; Boltasseva, A. *Laser Photonics Rev.* **2010**, *4*, 795–808.
- [160] Palik, E. D. *Handbook of optical constants of solids*; Academic press **1998**.
- [161] Puchkova, A.; Vietz, C.; Pibiri, E.; Wünsch, B.; Sanz Paz, M.; Acuna, G. P.; Tinnefeld, P. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 8354–8359.

- [162] Albella, P.; Poyli, M. A.; Schmidt, M. K.; Maier, S. A.; Moreno, F.; Sáenz, J. J.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13573–13584.
- [163] Gargiulo, J.; Brick, T.; Violi, I. L.; Herrera, F. C.; Shibamura, T.; Albella, P.; Requejo, F. G.; Cortés, E.; Maier, S. A.; Stefani, F. D. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 5747–5755.
- [164] Eilers, P. H.; Boelens, H. F. *Leiden University Med. Centre Rep.* **2005**, *1*, 1.

A Appendix

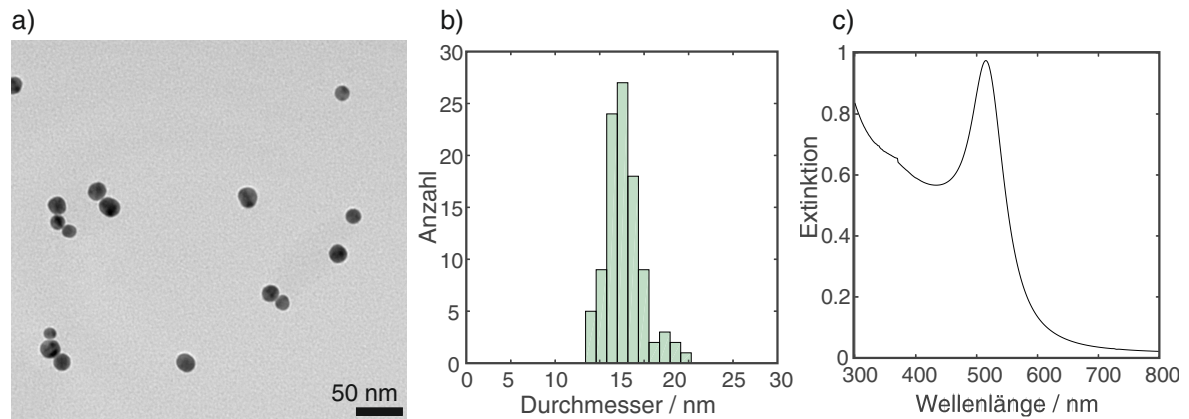


Abb. A.1: a) TEM-Aufnahmen von typischen Citrat-stabilisierten AuNP hergestellt nach der Vorschrift in Kap. 3.2.1. b) Partikelgrößenverteilung der AuNP erstellt aus mehreren TEM-Aufnahmen. Der mittlere Durchmesser der abgebildeten AuNP beträgt $d = 17.8 \pm 2.1$ nm. c) Extinktionsspektrum der AuNP. Aus dem Maximum der Extinktion und der Partikelgrößenverteilung ergibt sich eine Konzentration der AuNP von $[\text{AuNP}] = 1.55$ nM.

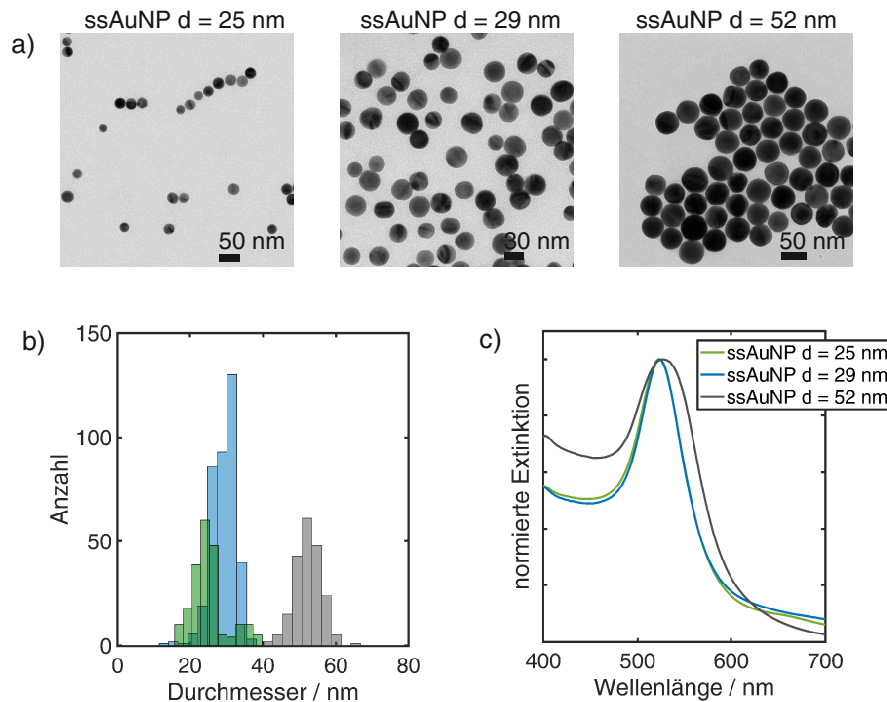


Abb. A.2: a) TEM-Aufnahmen von CTAB-stabilisierten super-sphärischen AuNP hergestellt nach der Vorschrift in Kap. 3.2.2. b) Partikelgrößenverteilung der ssAuNP erstellt aus mehreren TEM-Aufnahmen. Der mittlere Durchmesser der abgebildeten ssAuNP beträgt $d = 25.2 \pm 4.8$ nm, $d = 29.2 \pm 3.4$ nm und $d = 52.4 \pm 3.9$ nm. c) Normierte Extinktionsspektren der ssAuNP. Aus dem Maximum der nicht normierten Extinktion und der Partikelgrößenverteilung ergibt sich eine Konzentration der ssAuNP von $[\text{AuNP}_{d=25\text{nm}}] = 83$ pM, $[\text{AuNP}_{d=29\text{nm}}] = 82$ pM und $[\text{AuNP}_{d=52\text{nm}}] = 58$ pM.

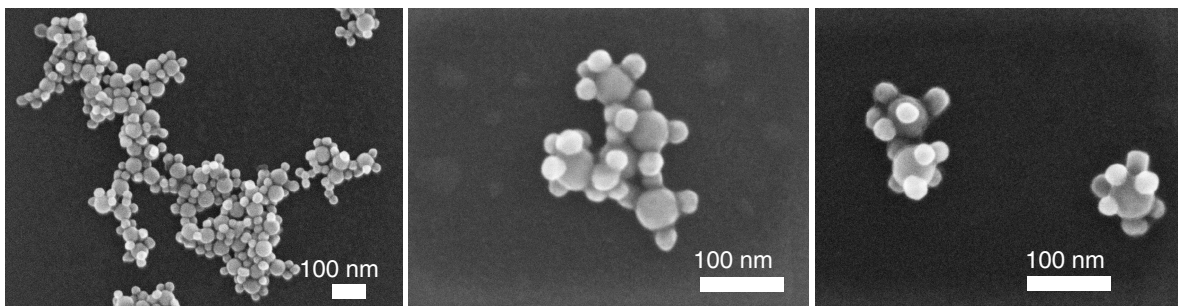


Abb. A.3: REM-Aufnahmen der AuKSP mit einem Satellitenpartikel von $d_{\text{Sat.}} = 30$ nm und einem Kernpartikel von $d_{\text{Kern}} = 50$ nm, die in ethanolischer Umgebung synthetisiert worden sind. Die meisten Satellitenpartikel sind bei der Probenpräparation auf das Kupfergitter/ Kohlenstofffilm gefallen. Nur bei einigen AuKSP ist die eigentliche Morphologie der AuKSP in Suspension zu erkennen.

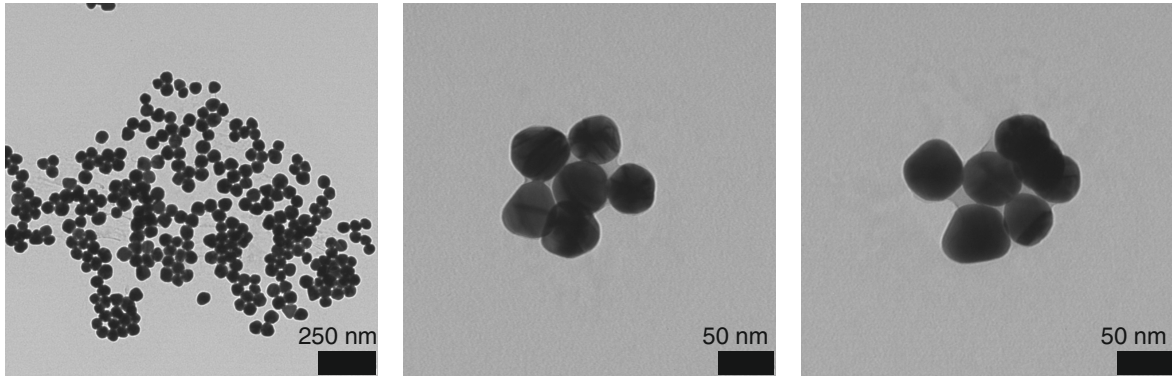


Abb. A.4: TEM-Aufnahmen der AuKSP mit einem Satellitenpartikel von $d_{\text{Sat.}} = 50 \text{ nm}$ und einem Kernpartikel von $d_{\text{Kern}} = 51 \text{ nm}$.

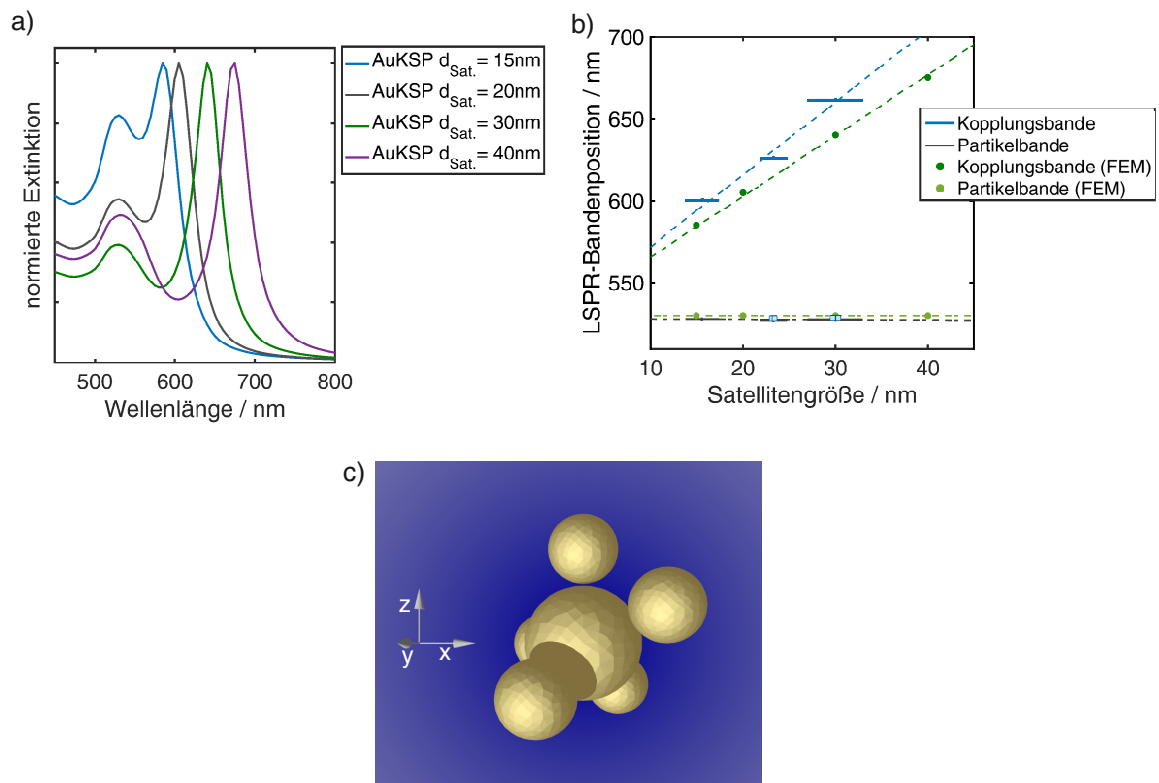


Abb. A.5: a) Berechnete Extinktionsspektren für AuKSP über Lösen des zeit-harmonischen Ansatzes der Maxwell-Gleichung mittels FEM-Berechnungen in Comsol (Version 5.10.234). Der Durchmesser der Kernpartikel ist auf $d_{\text{Kern}} = 50 \text{ nm}$ und der Durchmesser der Satellitenpartikel auf $d = 15, 20, 30$ und 40 nm definiert worden. Die Anzahl der Satellitenpartikel ist konstant gehalten worden bei $N_{\text{Sat}} = 5$ und der Abstand zwischen Kern- und Satellitenpartikel wurde mit $G = 1 \text{ nm}$ definiert. Als Medium wurde Wasser gewählt. b) Spektrale Lage der Partikelbande und Kopplungsbande für die berechneten und die experimentellen Extinktionsspektren (s. Abb. 5.4) in Abhängigkeit des Satellitendurchmessers (d). Die Datenpunkte der Kopplungsbanden wurde mit einer linearen Funktion und die der Partikelbande mit einer konstanten Funktion angenähert. c) 3D-Ansicht des verwendeten Modells mit Blick auf die xz-Ebene zur Berechnung der Extinktionsspektren sowie der elektrischen Feldstärke. Hier beispielhaft dargestellt ist ein Kernpartikel mit einem Durchmesser von $d_{\text{Kern}} = 50 \text{ nm}$ und Satellitenpartikel mit einem Durchmesser von $d_{\text{Kern}} = 30 \text{ nm}$.

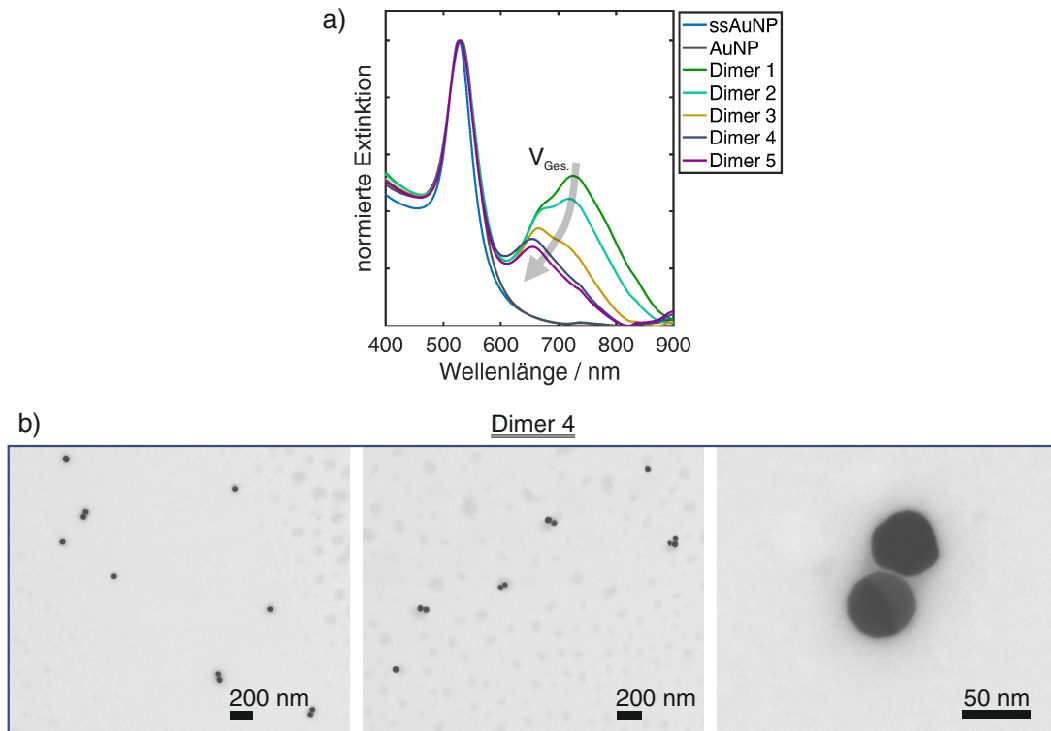


Abb. A.6: a) Normierte Extinktionsspektren der MUTAB-stabilisierten ssAuNP, Citrat-stabilisierten AuNP und den fünf Dimer-Proben. Für die Synthese der Dimere wurden je 100 μL der ssAuNP ($[\text{ssAuNP}] = 400 \text{ pM}$) in einem Zentrifugengefäß vorgelegt. Anschließend wurden 100 μL der AuNP ($[\text{AuNP}] = 400 \text{ pM}$) hinzugegeben, welche vorher mit 1 mL, 1.1 mL, 1.3 mL, 1.4 mL oder 1.5 mL verdünnt worden sind. Nach 5 s wurden 50 μL einer wässrigen 0.6%-igen (m-%) PSS-Lösung hinzu pipettiert. Das Kolloid wurde zwei Mal zentrifugiert (15 min, 850 g) und in 1 mL Milli-Q-Wasser redispergiert. Das eingesetzte Gesamtvolumen $V_{\text{Ges.}}$ nimmt von Dimer 1 zu Dimer 5 zu. Das zweite lokale Maximum im Spektrum der Probe Dimer 4 und 5 bei $\lambda = 650 \text{ nm}$ kann der Dipol-Dipol-Kopplungsbande der entstandenen Dimere zugeordnet werden. Das weiter rotverschobene lokale Maximum im Spektrum der Probe Dimer 1 und 2 entsteht durch Assemblate höherer Ordnung wie Trimeren, Quadrumeren usw.. Im Vergleich zu den AuKSP können bei der Herstellung von Dimeren die Monomere nicht durch Zentrifugation vollständig von den Assemblaten getrennt werden. b) Repräsentative TEM-Aufnahmen der Probe Dimer 4. Neben den gebildeten Dimeren sind ebenfalls Monomere als auch ein Trimer auf den Bildern zu erkennen. Aus der Nahaufnahme lässt sich erkennen, dass das Dimer aus einem ideal-runden (ssAuNP) und einem gewöhnlichen Goldnanopartikel (AuNP) zusammengesetzt ist.

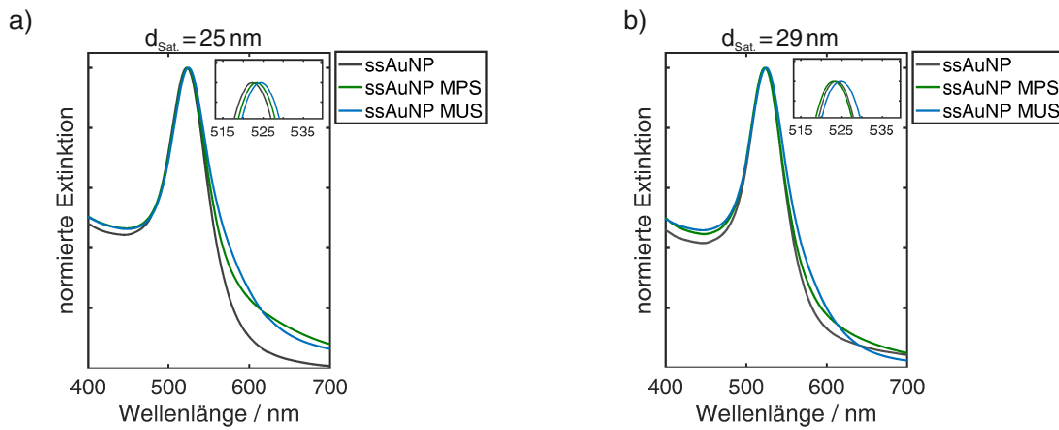


Abb. A.7: Normierte Extinktionsspektren der ssAuNP mit einem Durchmesser von $d_{\text{Sat.}} = 25 \text{ nm}$ in a) und $d_{\text{Sat.}} = 29 \text{ nm}$ in b). Es sind die Extinktionsspektren von den CTAB-stabilisierten ssAuNP in Wasser (grau) und die MPS- (grün) bzw. MUS-funktionalisierten (blau) ssAuNP in Ethanol dargestellt. Die Einschaltbilder zeigen den Bereich der Maxima vergrößert.

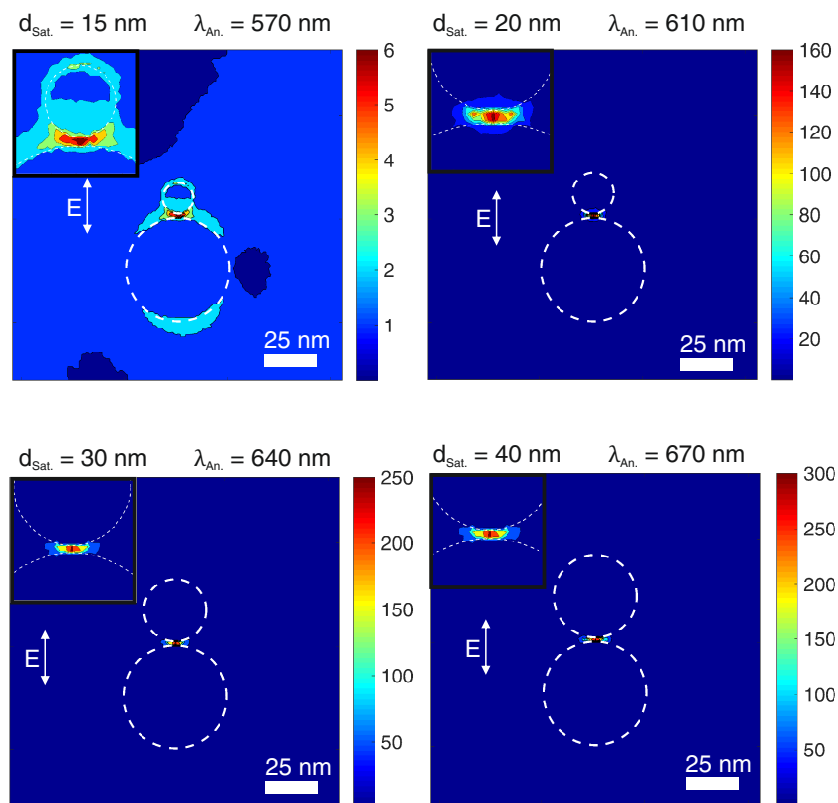


Abb. A.8: Berechnete farbkodierte Norm der elektrischen Feldstärke ($||\vec{E}||$) in der xz-Ebene, die aus den gleichen Berechnungen wie in Abb. A.5 folgt für die unterschiedlichen Satellitendurchmesser $d_{\text{Sat.}} = 15, 20, 30$ und 40 nm bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{An.}} = 570, 610, 640$ und 670 nm , die der spektralen Lage der Kopplungsbande entspricht und einer Laserpolarisation parallel zur Verbindungsachse von Kern- und Satellitenpartikel.

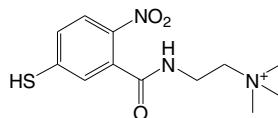


Abb. A.9: Strukturformel von 2-(5-Mercapto-2-nitrobenzamido)-N,N,N-trimethylethan-1-aminium. Dies kann als selbst-assemblierte Monolage auf den Kernpartikeln der AuKSP adsorbiert werden. Aufgrund der Nitrobenzoleinheit am Benzolring weist dieses Molekül einen großen Raman-Streuquerschnitt auf. Die endständige Trimethylammoniumgruppe erhält das positive Zetapotential der Kernpartikel und ermöglicht so die elektrostatische Assemblierung zu AuKSP mit negativ geladenen Satellitenpartikeln.

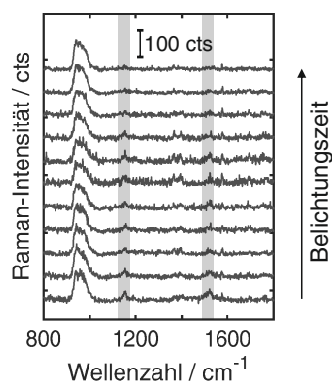


Abb. A.10: Raman-Spektren von einer mit Carotenal-funktionalisierten SiNA mit zunehmender Belichtungszeit. Es wurden elf Raman-Spektren direkt hintereinander unter den selben Bedingungen aufgenommen. Die Intensität der intensivsten Raman-Banden des Carotenals bei $\tilde{\nu}_{(C-C)} = 1154 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{(C=C)} = 1522 \text{ cm}^{-1}$ nimmt mit zunehmender Belichtungszeit ab (grau hinterlegt). $\lambda_{An.} = 632.8 \text{ nm}$, $P = 100 \mu\text{W}$, $t_{Int.} = 60 \text{ s}$.

Matlabskripte

Basislinienkorrektur

Das nachfolgende Matlab-Skript wurde für eine Basislinienkorrektur aller Spektren verwendet.

```
function z = baseline(y, lambda, p)
% Estimate baseline with asymmetric least squares
m = length(y);
D = diff(speye(m), 2);
w = ones(m, 1);
for it = 1:10
W = spdiags(w, 0, m, m);
C = chol(W + lambda * DT * D);
z = C / (CT / (w · y));
w = p · (y > z) + (1 - p) · (y < z);
end [164]
```

Bandenannäherung

Das nachstehende frei verfügbare Matlab-Skript wurde zum Annähern von verschiedenen Linienprofilen verwendet, um die Streu- und Raman-Banden mittels einem oder mehreren Lorentz-Profilen anzunähern. Aus Gründen der Platzersparnis wird auf die Darstellung des kompletten Skriptes verzichtet.

```
function[FitResults,GOF,baseline,coeff,residual,xi,yi,BootResults]=
peakfit(signal,center>window,NumPeaks,peakshape,extra,NumTrials,start,
autozero,fixed-parameters,plots,bipolar,minwidth,DELTA,clipheight)
```

A command-line peak fitting program for time-series signals, written as a self-contained Matlab function in a single m-file. Uses a non-linear optimization algorithm to decompose a complex, overlapping-peak signal into its component parts. The objective is to determine whether your signal can be represented as the sum of fundamental underlying peaks shapes. Accepts signals of any length, including those with non-integer and non-uniform x-values. Fits any number of peaks of any of 33 curve shapes. This is a command line version, usable from a remote terminal. It is capable of making multiple trial fits with slightly different starting values (whose variability is controlled by the 14th input argument) and taking the one with the lowest mean fit error (example 6). It can estimate the standard deviation of peak parameters from a single signal using the bootstrap method (example 10).

Version 7.2: June, 2015, fixes bug when bootastrap is used with multiple shape models.

For more details, see

<http://terpconnect.umd.edu/toh/spectrum/CurveFittingC.html> and

<http://terpconnect.umd.edu/toh/spectrum/InteractivePeakFitter.htm>

```
peakfit(signal);
```

Performs an iterative least-squares fit of a single Gaussian peak to the data matrix „signal“, which has x values in column 1 and Y values in column 2 (e.g. [x y])

```
peakfit(signal,center>window);
```

Fits a single Gaussian peak to a portion of the matrix „signal”. The portion is centered on the x-value „center” and has width „window” (in x units).

```
peakfit(signal,center>window,NumPeaks);
```

„NumPeak” = number of peaks in the model (default is 1 if not specified). No limit to maximum number of peaks in version 3.1

```
peakfit(signal,center>window,NumPeaks,peakshape);
```

„peakshap” specifies the peak shape of the model: (1=Gaussian (default), 2=Lorentzian, 3=logistic distribution, 4=Pearson, 5=exponentially broadened Gaussian; 6=equal-width Gaussians; 7=Equal-width Lorentzians; 8=exponentially broadened equal-width Gaussian, 9=exponential pulse, 10=up-sigmoid (logistic function), 11=Fixed-width Gaussian, 12=Fixed-width Lorentzian; 13=Gaussian/ Lorentzian blend; 14=Bifurcated Gaussian, 15=Breit-Wigner-Fano, 16=Fixed-position Gaussians; 17=Fixed-position Lorentzians; 18=exponentially broadened Lorentzian; 19=alpha function; 20=Voigt profile; 21=triangular; 22=multiple shapes; 23=down-sigmoid; 25=lognormal; 26=slope; 27=Gaussian first derivative; 28=polynomial; 29=piecewise linear; 30=variable-alpha Voigt; 31=variable time constant ExpGaussian; 32=variable Pearson; 33=variable Gaussian/Lorentzian blend

Danksagung

Einen besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Sebastian Schlücker aussprechen für die gute Betreuung während der meiner Doktorarbeit, für sein Vertrauen in meine Fähigkeiten und die vielen konstruktiven Diskussionen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Eckart Hasselbrink für die Übernahme des Koreferats bedanken. Für die technische Unterstützung bei den spektroskopischen und mikroskopischen Aufbauten sowie den FEM-Berechnungen möchte ich mich herzlich bei Herrn Bernd Walkenfort bedanken. Für die administrative, technische und sonstige Unterstützung während meiner Doktorarbeit gilt mein Dank Herrn Dr. Axel Hoffmann, Herrn Dr. Jörg Wissler und Herrn Jan Neumann.

Herrn Dr. Wei Xie möchte ich für die Betreuung des Projektes der heterogenen Katalyse mittels Goldnanosternen und den damit vielen hilfreichen Diskussionen danken. Daneben möchte ich auch Prof. Dr. Stefan Alexander Maier und seinen wissenschaftlichen Mitarbeitern Dr. Emiliano Cortés und Dr. Javier Cambiaso vom Imperial College London meinen Dank für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen aussprechen. Für die Mitbenutzung des Reinraums sowie die Einführung in die Elektronenstrahlolithographie möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Axel Lorke und seinen Mitarbeitern bedanken. Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung während meiner Doktorarbeit. Meinen Bürokollegen Dr. Svetlana Brem, Banafshe Zakeri und Dr. Florian Selbach danke ich für die vielen netten Gespräche, die hilfreichen Diskussionen und das Einführen in die hohe Kunst der Kaffeezubereitung. Bei Ludmilla Langolf, Elzbieta Stepula, Vi Tran, Thomas Keller, Roland Grzeschik und Michael Erkelenz möchte ich für die gute Zusammenarbeit, der Unterstützung bei der Erstellung meiner Doktorarbeit und der sportlichen Herausforderung beim Tischfußball danken. Außerdem danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Schlücker. Ich werde mich immer gerne an die vielen schönen Momente während meiner Bachelor- und Doktorarbeitszeit zurück erinnern.

Zum Schluss möchte ich mich ganz besonders bei meinen Freunden und meiner Familie für die Unterstützung und den Rückhalt bedanken. Der größte Dank gilt meiner Frau Judith, die mich während meines Studiums und meiner Doktorarbeit in meinen Entscheidungen gestützt hat und mir immer mit einem Rat zur Seite steht.